

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria Química

**Processat seqüencial de termostables basats en mescles
ternàries tiol-acrilat-epòxid**

MEMÒRIA

Autor: Judith Parpal Giménez

Director: Xavier Ramis Juan i Xavier Fernández Francos

Convocatòria: Juny 2018



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



RESUM

Aquest projecte planteja un nou esquema de curat dual de polímers termostables basat en una mescla ternària tiol-acrilat-epòxid. Els grups tiols participen en les dues etapes del curat, primer en una addició de Michael amb l'acrilat i posteriorment en una reacció *click* tiol-epòxid. La separació d'ambdues etapes es basa en la selectivitat cinètica de la reacció tiol-acrilat respecte la reacció tiol-epòxid en catàlisi bàsica.

Primer s'analitza el mecanisme de reacció de les reaccions de curat pures tiol-acrilat i tiol-epòxid iniciades amb una base nucleòfila. La cinètica ha sigut analitzada matemàticament utilitzant mètodes isoconversionals diferencials. A continuació s'ha determinat el model cinètic del mecanisme de reacció d'ambdues reaccions. El model ha sigut validat amb l'ajust lineal dels paràmetres cinètics de les reaccions elementals més lentes amb les dades experimentals de grau de conversió obtingudes sota diferents condicions de reacció mitjançant espectroscòpia i calorimetria.

En segon lloc, s'estudia la reacció de curat dual de formulacions amb diferent proporció d'acrilat i epòxid, però sempre amb relació estequiomètrica amb els grups reactius tiol. La duració d'ambdues etapes de la reacció de curat i les propietats del material varien en funció de la composició de cada formulació. La cinètica del curat dual s'avalua amb reaccions isotèrmiques i s'estableix la conversió de gelificació del polímer de cadascuna de les formulacions.

D'altra banda, s'analitza el curat tèrmic i el curat amb fotoiniciador de la formulació de composició 50% acrilat i 50% epòxid amb tiol estequiomètric. En el primer estudi, es realitza un anàlisi isoconversional integral de la reacció total de curat dual. D'altra banda, en el sistema curat amb fotoiniciador es valora l'efecte del temps d'irradiació de la formulació i s'estudia la cinètica de la segona etapa de curat dual després de la irradiació isotèrmica de les mostres.

Finalment es procedeix a l'anàlisi de les propietats del material final generat per cada formulació. En aquest estadi es determina la temperatura de transició vítria (T_g) mitjançant mètodes calorimètrics i anàlisi dinamomecànic, les formulacions més riques en grups epòxid tenen major T_g . A més, es realitza l'estudi comparatiu del grau d'entrecreuament final i de l'homogeneïtat de les xarxes polimèriques interpenetrades (IPN) generades. I es determina la estabilitat tèrmica dels polímers termostables resultants.

SUMARI

RESUM.....	1
SUMARI	2
1 GLOSSARI	4
2 PREFACI	6
2.1 ORIGEN DEL PROJECTE	6
2.2 MOTIVACIÓ	6
3 OBJECTIUS	7
4 INTRODUCCIÓ	8
4.1 POLÍMERS TERMOSTABLES	8
4.2 CURAT DUAL	9
4.3 ANÀLISI CINÈTICA	14
5 MATERIALS I MÈTODES	19
5.1 MATERIALS	19
5.2 PREPARACIÓ DE FORMULACIONS	20
5.3 MÈTODES EXPERIMENTALS	22
5.3.1 <i>Calorimetria diferencial d'escombrat (DSC)</i>	22
5.3.2 <i>Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de fourier (FTIR)</i>	24
5.3.3 <i>Anàlisi termogravimetria (TGA)</i>	26
5.3.4 <i>Anàlisi termomecànica (TMA)</i>	27
5.3.5 <i>Anàlisi dinamomecànica (DMA)</i>	29
5.3.6 <i>Forn tèrmic</i>	31
5.4 PREPARACIÓ DE MOSTRES PER ANÀLISI.....	31
5.5 ANÀLISI CINÈTICA	32
5.5.1 <i>Anàlisi isoconversional</i>	32
5.5.2 <i>Determinació model cinètic</i>	32
6 ANÀLISIS I DISCUSSIÓ DELS RESULTATS	34
6.1 ANÀLISI CINÈTICA	34
6.1.1 <i>Model cinètic reacció tiol-acrilat</i>	34
6.1.2 <i>Model cinètic reacció tiol-epòxid</i>	40
6.1.3 <i>Cinètica sistema dual</i>	46
6.1.4 <i>Determinació punt de gel</i>	51
6.1.5 <i>Anàlisi formulació 50-50</i>	56
6.1.5.1 <i>Estudi del curat tèrmic</i>	56
6.1.5.2 <i>Estudi del curat amb fotoiniciador</i>	60
6.2 ANÀLISI PROPIETATS MATERIAL FINAL	67
6.2.1 <i>Temperatura de transició vítria</i>	67
6.2.2 <i>Anàlisi dinamomecànica</i>	69
6.2.3 <i>Estabilitat tèrmica</i>	72
7 AVALUACIÓ IMPACTE AMBIENTAL	74
8 AVALUACIÓ ECONÒMICA	75
CONCLUSIONS.....	77

AGRAÏMENTS	78
BIBLIOGRAFIA	79
LLISTAT DE FIGURES	82
LLISTAT D'ESQUEMES.....	82
LLISTAT DE TAULES	82
LLISTAT DE GRÀFICS	83

1 GLOSSARI

IPN	Xarxa polimèrica interpenetrada
S4	Tetrakis (3-mercaptopropianat) de pentaeritritol
HDDA	1,6 – Hecanediol diacrilat
E50	Mescla DGEBA i E3
DGEBA	Diglicidil èter de bisfenol A
E3	Tris(4-hidroxifenil)metà triglicidilèter
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMAP·HBPh₄	Tetrafenilborat de N,N-dimetilaminopiridini
ITX	Isopropil tioxantona
TEMPO	2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi
DSC	Calorimetria diferencial d'escombrat
FTIR	Espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier
TGA	Anàlisi Termogravimètrica
TMA	Anàlisi Termomecànica
DMA	Anàlisi Termodinamomecànica
t	Temps
T	Temperatura
β	Velocitat d'escalfament
x	Conversió
A_i	Concentració espècies reactives
$\frac{\partial x}{\partial t}$	Velocitat de reacció
k	Constant de velocitat cinètica
f(x)	Funció diferencial del model cinètic
k(T)	Constant cinètica d'Arrhenius
k_o	Factor preexponencial de k(T)
E	Energia d'activació
R	Constant dels gasos ideals
g(x)	Funció integral del model cinètic

n	Ordre de reacció
w	Fracció massica
f, g	Funcionalitat
r	Relació inicial entre grups reactius
x_{gel}	Conversió amb gelificació
t_{gel}	Temps de gelificació
Δc_p	Variació capacitat calorífica del material a pressió constant
T_g	Temperatura de transició vítria
T_{g0}	Temperatura de transició vítria del sistema sense reaccionar
$\frac{\partial h}{\partial t}$	Flux de calor
Δh_t	Calor alliberada fins l'instant t
Δh_{total}	Calor total de reacció
σ	Tensió
ϵ	Deformació
δ	Angle de fase
E^*	Mòdul complex
E'	Mòdul d'emmagatzematge
E''	Mòdul de pèrdues
$\tan(\delta)$	Factor de pèrdues
UV	Llum ultraviolat
A	Absorbància
ϵ_{mol}	Absortivitat molar
I	Camí òptic
c	Concentració
I_o	Intensitat llum incident
I	Intensitat llum transmesa
A'	Absorbància normalitzada

2 PREFACI

2.1 ORIGEN DEL PROJECTE

Des de fa diversos anys el Laboratori de Termodinàmica i Físicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB, en col·laboració amb el Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili de Tarragona, desenvolupa projectes d'investigació relacionats amb la caracterització, processat i millora de nous materials termostables utilitzant mètodes i tècniques calorimètriques, termomecàniques i espectroscòpiques.

Es poden destacar els treballs realitzats sobre formigons de polímers, materials composts per a aplicacions de modelatge (SMC), curat de pintures en pols, materials termostables amb xarxes interpenetrades (IPN), materials epoxídics anisotròpics i resines epòxid amb propietats millorades pel que fa a contracció, fragilitat i reciclabilitat mitjançant, entre d'altres, polímers hiperramificats i estrelles. En l'actualitat el grup està treballant en el desenvolupament de nous materials termostables multifuncionals per aplicacions avançades, utilitzant la química *click* i el curat dual, incloent materials amb memòria de forma, polímers preparats per la manufactura additiva capa a capa i la preparació de capes dielèctriques amb alta conductivitat tèrmica.

Aquest projecte s'emmarca dins del desenvolupament de nous esquemes de curat dual proposats des del departament pel desenvolupament de xarxes polimèriques interpenetrades empeltades i treballats en projectes previs amb altres composicions.

2.2 MOTIVACIÓ

El curat dual seqüencial emergeix com una alternativa a processos convencionals de curat que tenen lloc en una sola etapa, degut als seus avantatges: (a) absència de dissolvents, (b) el disseny dels materials en l'estat intermedi i final, i (c) control i flexibilitat en l'activació d'ambdues reaccions. Aquestes característiques els fan atractius per a escenaris de processat on pugui ser necessari l'emmagatzematge i manipulació dels materials en un estat intermedi controlat i estable, o pel control de l'alliberament de calor durant el processat. Les reaccions de tipus "*click*" són especialment interessants per al disseny de formulacions de curat dual. El control de la seva activació es pot aconseguir mitjançant iniciadors/estímuls independents o mitjançant control cinètic. Aquesta darrera via, menys explorada en comparació, és la que s'aborda en aquest projecte, en un sistema ternari tiol-acrilat-epòxid.

3 OBJECTIUS

L'objectiu principal d'aquest projecte és la preparació i anàlisi des d'un punt de vista cinètic i d'entrecreuament del sistema dual tiol-acrilat i tiol-epòxid en diverses proporcions estequiomètriques .

Les dues etapes d'entrecreuament proposades parteixen de la química *click*. La primera etapa consisteix en una reacció d'addició de Michael d'un tiol donador d'electrons amb un acrilat i la segona etapa és una addició nucleòfila entre el tiol restant i els grups epòxid.

Els objectius concrets del projecte es presenten en el llistat següent:

- Anàlisi dels mecanismes de reacció de les reaccions tiol-acrilat i tiol-epòxid iniciades per una base amb característiques nucleòfiles.
- Estudi comportament cinètic de cadascuna de les formulacions, formulacions pures i intermèdies, i avaluació dels efectes de les diferents proporcions en el desenvolupament del curat.
- Caracterització del procés d'entrecreuament, les propietats termo-mecàniques i l'estabilitat tèrmica dels materials duals preparats.
- Comparació del sistema de curat dual catalitzat per una base o mitjançant un iniciador bàsic fotolatent generat a partir del mateix component bàsic.

4 INTRODUCCIÓ

4.1 POLÍMERS TERMOSTABLES

Els polímers son macromolècules formades per la repetició d'unitats més simples, conegudes com monòmers. Es poden classificar en base a la seva resposta a la temperatura en dues categories: termoplàstics i termostables. Un material termoplàstic es comporta com un fluid per sobre d'un cert nivell de temperatura, en canvi l'escalfament d'un termostable condueix a la seva degradació sense passar per l'estat líquid.

Des d'un punt de vista fonamental, els polímers termostables es defineixen com xarxes de polímers formades per reaccions químiques de monòmers, on almenys un dels monòmers té 3 o més grups reactius per molècula (una funcionalitat igual o superior a 3). La formació de la xarxa polimèrica té lloc mitjançant una reacció química anomenada reacció de curat en al que el sistema forma una estructura molecular amb forma de retícula tridimensional. El curat de polímers termostables, ja sigui de forma tèrmica o mitjançant radiació UV, és un procés irreversible i el polímer no pot recuperar la seva estructura anterior.

La síntesis de polímers termostables, Figura 1, s'inicia en fase soluble formada per monòmers (a). A mesura que avança la reacció els monòmers s'ajunten i formen cadenes polimèriques amb grau de ramificació creixent (b). En un punt durant la conversió de grups funcionals té lloc la gelificació (c), en el que apareix una macromolècula que interconnecta totes les fronteres del sistema. El punt de transició entre la fase soluble i la fase gel es coneix com a punt de gel i és un dels paràmetres principals que defineixen els polímers termostables. Un altre forma d'entendre el fenomen de la gelificació és des del punt de la viscositat. Inicialment el sistema presenta un comportament líquid, amb viscositat que augmenta amb el grau de curat i completament soluble fins que es produeix la gelificació, a partir de la qual la viscositat del sistema tendeix al infinit i apareix la primera fracció insoluble. Passat el punt de gel (d), la fase soluble va disminuït fins desaparèixer al final de la reacció de reticulació en el qual tot el material forma part de la xarxa tridimensional [1].

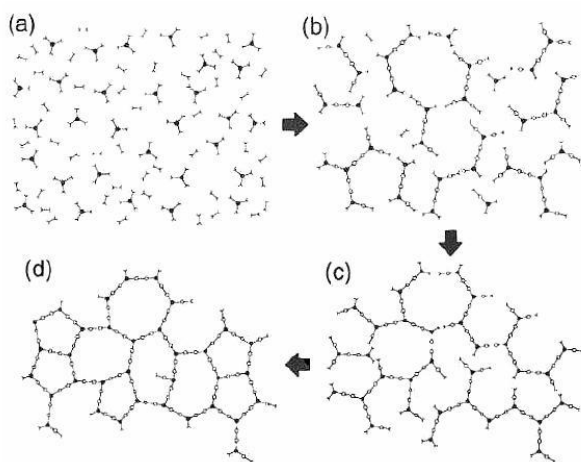


Figura 1: Mecanisme de curat polímers termostables

El punt de gelificació depèn fonamentalment de la composició de partida del material. Conèixer el valor del grau de conversió de la reacció de curat en el qual es troba el punt de gel és de gran importància per determinar el mètode de processament del polímer.

Un altre paràmetre important en polímers termostables és la temperatura de transició vítria, T_g , que marca el punt on el sistema es transforma d'estat líquid viscos o gel elàstic a un estat vítri. La transició vítria es provoca per la reducció de la mobilitat del sistema, fins al punt on els moviments cooperatius de grans porcions de polímer ja no són possibles. Normalment els polímers termostables es dissenyen per treballar a temperatures inferiors a la seva T_g , de manera que es comporten com sòlids rígids. Diverses propietats físiques depenen de la proximitat de la temperatura de treball amb la temperatura de transició vítria com el mòdul elàstic del material, la capacitat calorífica o el coeficient d'expansió. La transició vítria sol classificar-se com una transformació termodinàmica de segon ordre encara que realment no es tracta d'una transició termodinàmica ja que l'estat vítri no es troba en equilibri.

Mentre que la gelificació és un procés irreversible, la vitrificació és un fenomen reversible, de manera que es possible desvitrificar el material i treballar amb el material gelificat.

4.2 CURAT DUAL

Existeixen diferents mecanismes de polimerització de polímers termostables, en els darrers anys, els sistemes de curat dual han despertat un gran interès degut a les facilitats que presenten en el processament de la polimerització i el ampli ventall d'aplicacions que ofereixen.

La tècnica de curat dual permet obtenir materials termostables a partir de la combinació de dues etapes d'entrecreuament diferents, però compatibles, que es produeixen de manera diferenciada de forma seqüencial o simultània durant el curat. Aquesta tècnica de síntesis de polímers s'aplica tant a processos de fabricació per etapes, com en la conformació de materials amb funcionalitat avançada. Si el sistema de curat dual reacciona de forma seqüencial es genera un material estable en l'estat intermedi, en el qual una xarxa polimèrica ja s'ha desenvolupat i alhora una quantitat significativa de monòmers roman sense reaccionar. Aquest intermedi pot ser processable i fins i tot conformable. El procés es completa en activar la segona etapa, al final de la qual el material queda totalment curat i assolix les propietats finals desitjades. La següent Figura 2 mostra presenta un exemple de curat dual seqüencial.

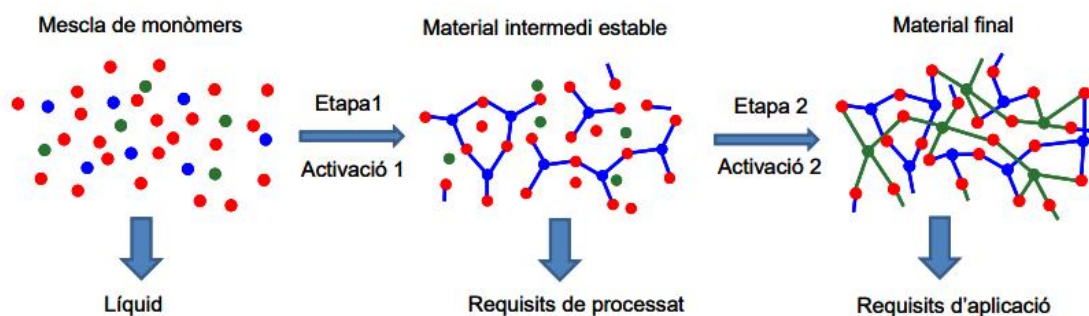


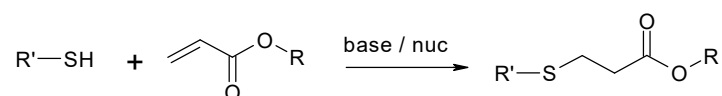
Figura 2: Esquema procés de curat dual seqüencial

Per tal d'assegurar graus de conversió elevats a les condicions de reacció desitjades, es necessari treballar amb reaccions de química *click* [2]. El concepte de química *click* és va establir quan es va ser conscient de que per tal que una reacció química s'adapti de forma més efectiva a un ampli ventall de procediments, aquesta reacció ha de ser simple, eficient, regioselectiva, estereoselectiva, generar un únic producte, estar subjecte a la possibilitat d'ocórrer a temperatura ambient i condicions atmosfèriques. Aquestes es poden combinar amb altres reaccions de tipus *click* [3], [4] o amb reaccions de polimerització que transcorren en condicions diferents i fins i tot amb mecanismes diferents [5], [6]. L'elecció de la composició i l'estructura de monòmers permet dissenyar materials amb propietats personalitzades al final del curat. La combinació de dos mecanismes reactius diferents permet, a més d'obtenir curats seqüencial, millorar certes característiques inherents al mecanisme de reacció.

En aquest projecte s'estudia la polimerització del sistema de curat dual tiol-acrilat-epòxid que genera una xarxa completament entrecreuada en dues etapes, tiol-acrilat i tiol-epòxid.

Les reaccions amb tiol es reconeixen com reaccions *click* [7] degut a l'elevada reactivitat del tiol que li permet reaccionar amb un ampli ventall de substrats, encara que presenten un desavantatge crític al tenir l'ortogonalitat compromesa. Els tiols són propens a reaccionar mitjançant via radicalària o en processos catalitzats, és a dir, les propietats que els fan tan reactius són les mateixes que els fan susceptibles a múltiples reaccions simultànies.

La reacció tiol-acrilat és una reacció d'addició de tipus Michael que, de forma global es pot representar com:



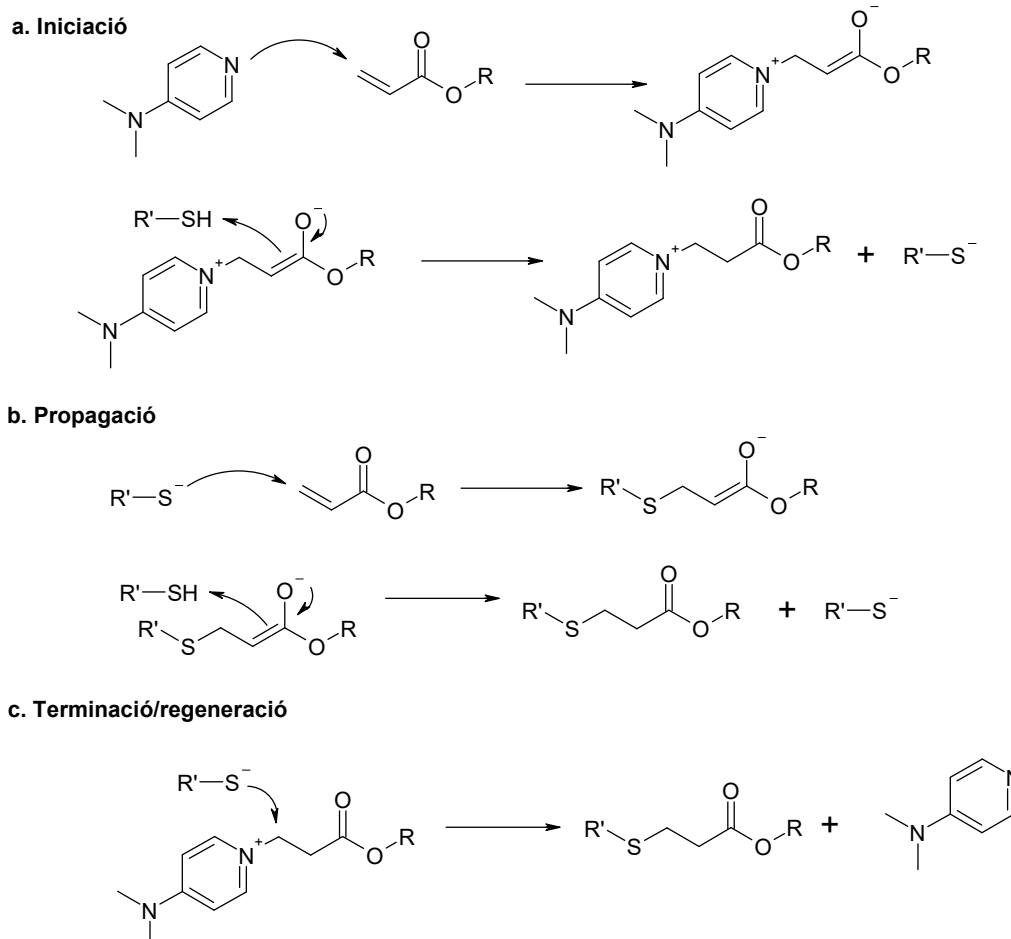
Esquema 1: Reacció global tiol-acrilat

Les reaccions d'addició de Michael són àmpliament utilitzades en processos de síntesis per curat dual. Es basen en la addició nucleòfila (donadors de Michael) a una olefina electrofílica (acceptadors de Michael). El mecanisme de la reacció procedeix per un intermedi aniónic que és estabilitzat pel grup extractor d'electrons propi de grup acceptador de Michael. Donadors d'electrons comuns en les reaccions de Michael són les amines, tiols i fosfines. Els acceptadors de Michael són més nombrosos i inclouen acrilats, metacrilats, sulfones i altres grups amb deficiències de càrrega electrònica.

Les addicions de Michael de tiols, o anions tiolat, a enllaços C=C amb deficiència d'electrons han sigut estudiades des de finals del anys 1940s i continuen rebent atenció avui dia, els esforços es centren en el desenvolupament de nous sistemes catalitzadors amb l'objectiu de determinar processos de síntesis senzills i ecològics.

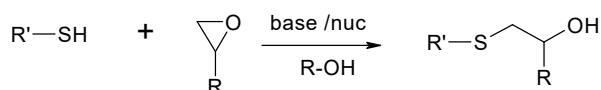
Des d'un punt de vista fonamental les reaccions tiol-Michael poden estar catalitzades per bases o iniciadors nucleòfils [7]. El mecanisme nucleòfil [8] amb 4-dimetilaminopiridina (DMAP) seria el següent: (a) L'addició nucleòfila del DMAP al acrilat, de tipus Michael, per donar lloc a un intermedi amb un enolat estabilitzat per ressonància i per la proximitat de la càrrega positiva del catió imidazolio; degut al seu caràcter bàsic, l'enolat es capaç d'extreure

un protó del tiol per donar lloc al tiolat, que (b) propaga la reacció mitjançant un atac nucleòfil a un acrilat, donat lloc a un altre enolat que (c) extrau un protó d'un grup tiol i dona el producte de reacció, donat un tiolat que seguirà propagant la reacció. Degut a la estabilització de l'anió enolat en la etapa d'iniciació, la formació de tiolat en (a) pot ser una reacció més lenta que la recuperació de tiolat en (c). Encara que no es troba descrit en precedents[7], [8], existeix la possibilitat d'una regeneració o terminació del DMAP mitjançant desplaçament nucleòfil com la mostrada en (d), però potser és una reacció minoritària o molt lenta.



Esquema 2: Mecanisme de reaccions elementals reacció tiol-acrilat

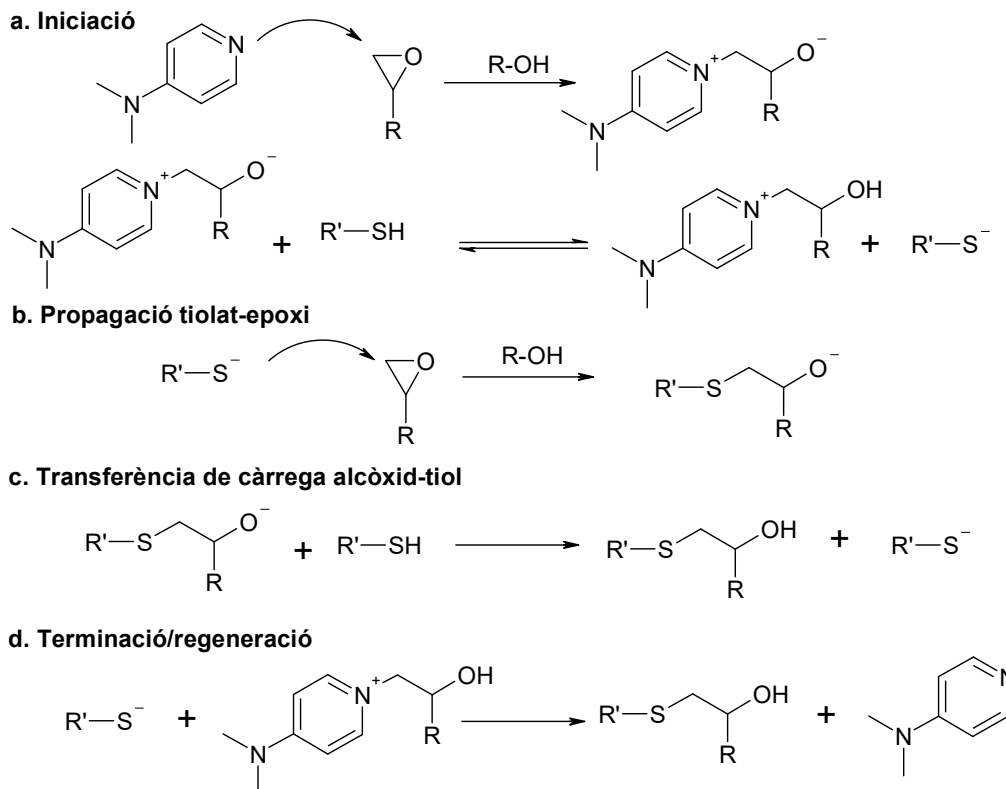
D'altra banda la reacció tiol-epòxid és la següent, des d'un punt de vista global. La reacció entre les espècies tiol i epòxid dona un β -hidroxitio-eter com a producte de reacció.



Esquema 3: Reacció global tiol-epòxid

La reacció està catalitzada mitjançant una base o un iniciador nucleòfil, com el DMAP, i presenta un comportament fortament autocatalític degut als grups hidroxil formats durant la reacció. El mecanisme bàsic de reacció [7], [9], a grans trets, és el següent: (a) iniciació per adició nucleòfila de DMAP a l'anell epòxid, seguit d'una transferència de càrrega al tiol que dona lloc a la espècie tiolat, (b) l'addició nucleòfila del tiolat a l'anell epòxid que resulta en un

intermedi alcòxid que (c) es transforma en un grup hidroxil donat lloc al producte de reacció, per transferència de càrrega amb un tiol, que dona de nou un tiolat. L'iniciador es pot regenerar a través de la reacció de terminació (d), que també dona lloc al producte de reacció. En aquest cas, la reacció de terminació/regeneració és més probable i, de fet, intervé de manera significativa en el mecanisme de reacció [10].



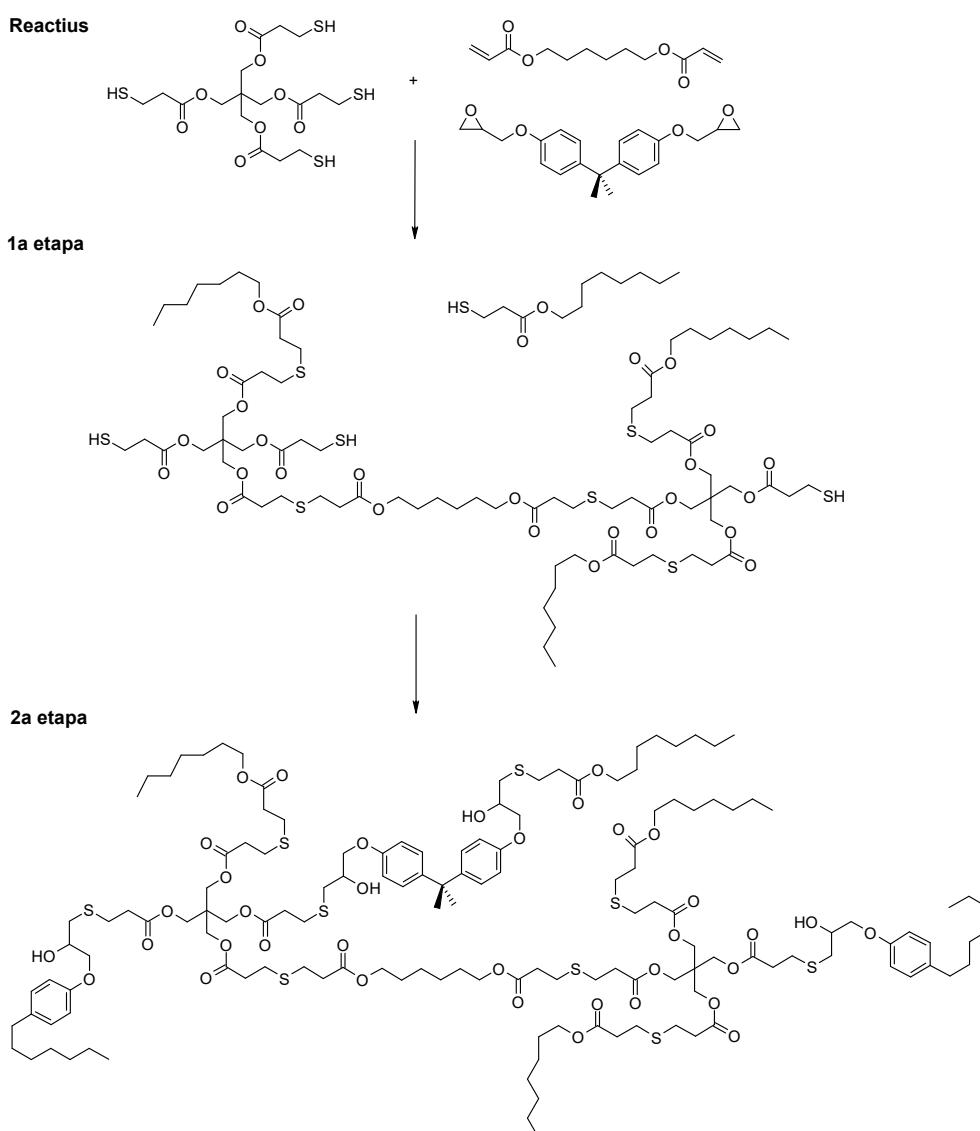
Esquema 4: Mecanisme de reaccions elementals de la reacció tiol-epòxid

La cinètica de les reaccions de tipus Michael és molt ràpida [8] en comparació amb la reacció tiol-epòxid [10], en particular en el que respecta a l'addició nucleòfila de l'iniciador al acrilat o l'epòxid. Alguna cosa similar es pot deduir de la diferencia entra l'elevada velocitat de la reacció aza-Michael [5] (amines a acrilats) en comparació amb la velocitat més moderada de l'addició amina epòxid [11]. El mateix es pot inferir per a la selectivitat de la reacció tiol-acrilat respecte a la reacció tiol-epòxid amb catàlisi bàsica [12]. Per tant, en el sistema dual el mecanisme probablement pot recollir totes les reaccions, suposant que:

- La iniciació, que dona lloc a la espècie tiolat, tindrà lloc majoritàriament a través de l'addició de DMAP a l'acrilat.
- La reacció tiolat acrilat és més ràpida i, per tant, té lloc abans, que la reacció tiolat epòxid, el que dona lloc a un procés de tipus seqüencial. Si es conserven les espècies de la primera reacció (no existeix regeneració de l'iniciador) la reacció tiol-epòxid té lloc a continuació sense la llarga inducció típica de sistemes tiol-epòxid [10].
- Si hi ha regeneració de l'iniciador degut a alguna reacció de terminació, pot ser possible contemplar un procés addicional d'homopolimerització epòxid en el cas que hi hagi un excés de grups epòxid [13], també de manera seqüencial.

Amb l'objectiu d'aclarir aquests supòsits és necessari estudiar la cinètica tant dels sistemes tiol-acrilat i tiol-epòxid purs, com de sistemes intermedis, per avaluar quines interaccions tenen lloc, es a dir, quins factors afavoreixen la iniciació, la propagació, etc... i per tant s'han de tenir en compte a l'hora de preparar els sistemes duals.

El procés d'entrecreuament dels sistemes de curat dual pot il·lustrar-se de la següent manera. En la primera etapa té lloc la reacció tiol-acrilat, que genera una xarxa amb un grau d'entrecreuament baix i cadenes penjants degut a l'excés de grups tiol sense reaccionar. En la segona etapa es produeix la reacció tiol-epòxid, que dona lloc a una segona xarxa que completa la formada inicialment, donant lloc a una estructura completament entrecreuada, sense grups no reaccionats.



Esquema 5: Procés entrecreuament reacció de curat dual tiol-acrilat-epòxid

Des del punt de vista de l'estructura final dels materials, les xarxes tiol-acrilat i tiol-epòxid son similars. Deixant de banda els defectes originats en el procés d'entrecreuament, la xarxa polimèrica resultant hauria de ser bastant homogènia.

4.3 ANÀLISI CINÈTICA

La cinètica química està basada en el fet experimental que la velocitat de reacció en l'estat d'un sistema, a una pressió i temperatura determinats, es funció únicament del estat. Amb aquesta consideració, s'inicia l'estudi cinètic amb la equació bàsica de la velocitat.

$$v = k(T) \cdot f(A_i) \quad (1)$$

La qual relaciona la velocitat de reacció v amb alguna funció f que reflexa la concentració de les espècies reactives que participen a la reacció (A_i), mitjançant de la constant de velocitat k . Existeix una dependència entre la constant de reacció i la temperatura, que segueix la equació d'Arrhenius.

$$k = k_o e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (2)$$

On E és la energia d'activació, k_o el factor preexponencial i R la constant dels gasos ideals. Normalment, E i k_o es consideren independents de la temperatura, encara que existeixen teories més complexes que condueixen a expressions similars a la d'Arrhenius, excepte que E i k_o depenen de la temperatura. Tanmateix, quan $E \gg RT$, les dependències tèrmiques de E i k_o són suficientment petites per a poder ser menyspreades. L'energia d'activació pot entendre's com la energia barrera que ha de ser superada per a que es produeixi la redistribució dels enllaços entre els elements del sistema. D'altra banda, f es pot expressar com una funció de les diferents concentracions de reactius elevats a un exponent:

$$f = f([A_i]^{n_i}) \quad (3)$$

On n_i és l'ordre parcial de la reacció i descriu la forma en que la velocitat depèn de la concentració de cada reactiu A_i . La suma de l'ordre parcial de la reacció de tots els reactius que participen en la funció f es coneix com ordre global de reacció. Les unitats de la constant de velocitat $k(T)$ depenen de l'ordre global de reacció.

La gran majoria de reaccions químiques ocorren mitjançant mecanismes de varies etapes, combinació de diferents reaccions elementals. L'equació de velocitat d'una reacció elemental ve donada pel producte de la constant de velocitat per les concentracions dels reactius en aquesta etapa, és a dir, en una reacció elemental l'ordre de reacció i la molecularitat coincideixen.

Taula 1: Velocitat de reacció diferents tipus equacions elementals

Etapa Elemental	Molecularitat	Equació de velocitat
$A \rightarrow \text{producte}$	Unimolecular	$v = k \cdot [A]$
$A + B \rightarrow \text{producte}$	Bimolecular	$v = k \cdot [A] \cdot [B]$

$A + A \rightarrow \text{producte}$	Bimolecular	$v = k \cdot [A]^2$
$2A + B \rightarrow \text{producte}$	Termolecular	$v = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$

Del conjunt de reaccions elementals que constitueixen un mecanisme de reacció la etapa determinat de la velocitat de reacció és la reacció elemental més lenta, ja que aquesta governa la velocitat de la reacció global. En el cas de reaccions complexes, la velocitat aparent de reacció ja no es pot expressar, generalment, com a una funció separada de la temperatura i la concentració de les espècies, tal i com mostra l'expressió **(1)**.

Generalment els mecanismes de reacció, són massa complicats per ser caracteritzats per un model cinètic senzill, com ara les reaccions amina-epòxid [14], [15] o tiol-epòxid [10], o la homopolimerització radicalària d'acrilats [16]. En ocasions és possible reproduir el comportament cinètic de molts processos mitjançant models fenomenològics, en base a una velocitat dx/dt o grau d'avenç del procés x que estan relacionats amb la velocitat de reacció o la concentració de les espècies químiques, respectivament. D'aquesta manera és possible definir models cinètics que permeten reproduir situacions complexes com l'autocatàlisi [11] o l'existència de períodes d'inducció associats a la l'alliberament de l'iniciador o formació de l'espècie activa [17]. Existeixen també combinacions de diferents models fenomenològics en sèrie o en paral·lel [18].

Tanmateix, la cinètica dels processos es pot analitzar mitjançant metodologies que no requereixen del coneixement del mecanisme de reacció ni la determinació d'un model fenomenològic. Aquestes metodologies es coneixen com a *model-free* o isoconversionals [19]. Aquests mètodes permeten tractar processos complexos, amb múltiples etapes, com reaccions d'un únic pas.

La idea principal dels mètodes isoconversionals es basa en la suposició que la velocitat de reacció del procés dx/dt es pot expressar com el producte de dues funcions independents; la primera, $k(T)$, depèn únicament de la temperatura T , i l'altre, $f(x)$, depèn únicament de la conversió del procés x .

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k(T) \cdot f(x) \quad (4)$$

On la constant cinètica, $k(T)$ es pot expressar amb una dependència tèrmica de tipus Arrhenius, tal i com mostra l'equació (2).

Degut a les simplificacions aplicades en l'anàlisi isoconversional de les reaccions, no té sentit considerar la energia d'activació obtinguda com la barrera energètica per a que es dugui a terme la reacció. Per aquest motiu es defineix l'energia d'activació aparent, E_x , que constitueix el paràmetre principal de l'anàlisi isoconversional. Aquesta energia d'activació es defineix a cada conversió sense necessitat de conèixer el model cinètic de la reacció i és independent del procés tèrmic.

$$\left. \frac{\partial \ln \frac{\partial x}{\partial t}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right|_x = -\frac{E_x}{R} \quad (5)$$

Aquesta relació suggereix que els paràmetres cinètics aparents del procés es poden obtenir a partir d'un conjunt d'experiències cinètiques on s'avalua la dependència del temps amb la temperatura (en experiències isotèrmiques) o dependència del temps amb la velocitat d'escalfament (en experiències amb increment de temperatura lineal). Cada avaluació es duu a terme a una conversió fixa.

La cinètica de la reacció es pot analitzar seguint aquesta equació de forma diferencial, per a cada conversió x .

$$\ln \left. \frac{\partial x}{\partial t} \right|_x = \ln(k_o f(x)) - \frac{E_x}{RT_x} \quad (6)$$

Aquesta expressió correspon amb el mètode isoconversional de Friedman, que permet combinar expressions cinètiques isotèrmiques, dinàmiques o amb programes de temperatura arbitraris [11]. Per realitzar aquest anàlisi és necessari tenir dades de velocitat, que es poden obtenir de manera directa amb tècniques com la calorimetria, o per diferenciació numèrica de dades de conversió. La Figura 3 mostra el conjunt de dades utilitzades per fer l'ajust lineal isoconversional diferencial, per experiències isotèrmiques i dinàmiques respectivament, tots els conjunts de punts corresponen a la mateixa conversió x .

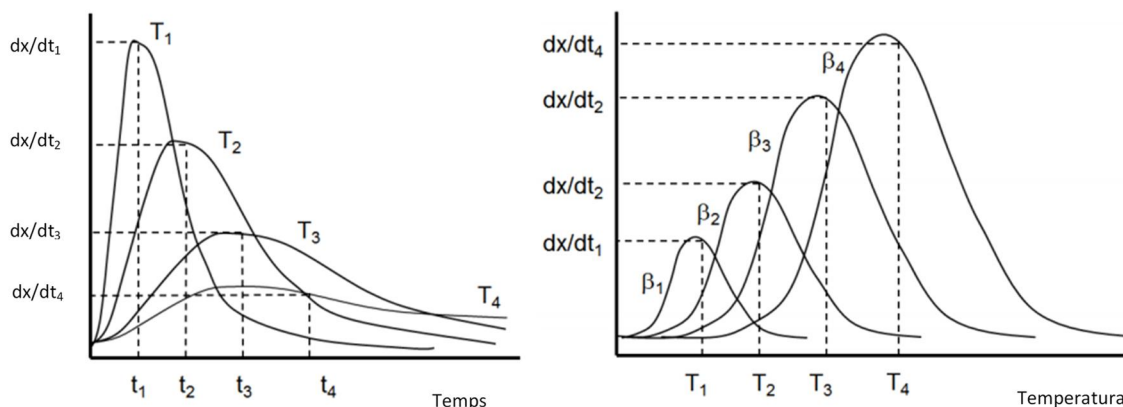


Figura 3: Corbes velocitat de conversió enfront el temps per diverses experiències isotèrmiques a diferent temperatura. Corbes velocitat de conversió enfront la temperatura per diverses experiències dinàmiques a diferents velocitats d'escalfament

Aquesta metodologia o altres equivalents donen com a resultat uns paràmetres cinètics aparents de tipus diferencial o instantani [20], que reflecteixen l'estat del sistema en un punt determinat. L'evolució d'aquests paràmetres diferencials es pot relacionar amb l'existència de múltiples reaccions químiques [13] o processos físics [11] que coexisteixen durant un procés reactiu.

L'anàlisi cinètic també es pot dur a terme de forma integral [19], que parteix de la integració de l'equació fenomenològica de velocitat

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^t k(T) dt \quad (7)$$

Per resoldre aquesta integral, és necessari tenir en compte les condicions en la que es desenvolupa la reacció. Per condicions experimentals isotèrmiques, la constant de velocitat és constant en el temps en cada experiència però depèn de la temperatura a la que s'ha realitzat l'anàlisi. Així, la integral respecte el temps és la següent:

$$g(x) = k(T) \cdot t \quad (8)$$

$$g(x) = k_o e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \cdot t \quad (9)$$

De manera que és pot obtenir el valor dels paràmetres $\ln\left(\frac{g(x)}{k_o}\right)$ i E per cadascuna de les conversions x , segons l'ajust lineal del logaritme del temps i $\frac{1}{RT}$ per a un conjunt d'experiències isotèrmiques [21]:

$$\ln t = \ln\left(\frac{g(x)}{k_o}\right) + \frac{E}{RT} \quad (10)$$

En la Figura 4, s'observa com varia la conversió en funció del tipus de curat i un exemple del tipus de dades que s'utilitzen per establir l'ajust lineal isoconversional, equació (10), a una conversió x determinada.

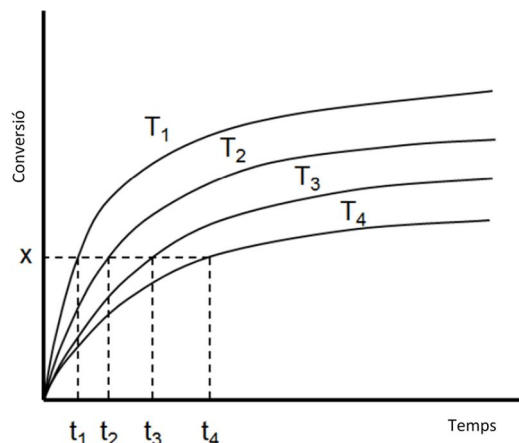


Figura 4: Corbes conversió enfront el temps de diverses experiències isotèrmiques a diferents temperatures

Un altre regim de condicions experimentals possible és l'increment lineal de la temperatura de la mostra, escalfament dinàmic. En aquest cas, la derivada de la temperatura respecte el temps es constant, $\frac{\partial T}{\partial t} = \beta$. Com es coneix la relació entre la derivada del temps i la temperatura es fa un canvi de variable d'integració.

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \int_0^T \frac{k(T)}{\beta} dT = \frac{k_o}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (11)$$

Aquesta expressió no té solució analítica i s'ha de resoldre mitjançant aproximacions amb diferent precisió, donant lloc a mètodes integrals lineals [22], [23] i no lineals [19], [23], [24].

Una solució lineal amb una precisió raonable és la corresponent al mètode de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [22], [23]:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left(\frac{k_0 R}{g(x) E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

Aquesta recta s'ajusta per cada conversió segons la temperatura de cadascuna de les experiències dutes a terme a β diferents. La Figura 5 representa la variació de la conversió en funció de la temperatura per diferents assajos dinàmics i mostra un exemple de les dades que s'utilitzen en l'ajust dinàmic isoconversional, equació (12), per una conversió x determinada.

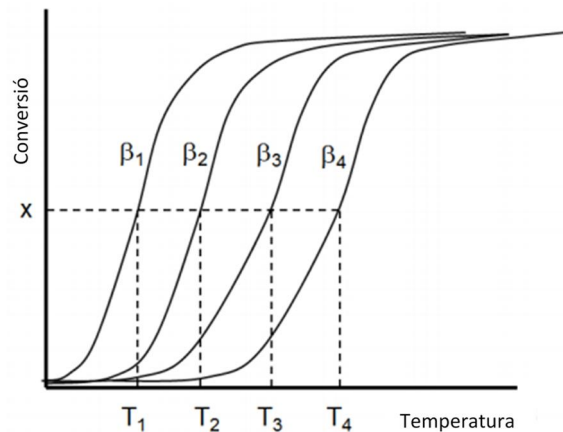


Figura 5: Corbes de conversió enfront la temperatura de diverses experiències dinàmiques a diferents velocitats d'escalfament

A partir d'aquests paràmetres, es poden deduir fàcilment els paràmetres necessaris per a dur a terme la simulació d'experiències isotèrmiques [21] fent servir l'expressió (10), que requereix dels paràmetres $\frac{E}{R}$ i $\ln \left(\frac{g(x)}{k_0} \right)$, el qual s'obté segons l'expressió presentada a continuació.

$$\ln \left(\frac{g(x)}{k_0} \right) = - \ln \left(\frac{k_0 R}{g(x) E} \right) - \ln \left(\frac{E}{R} \right) \quad (13)$$

Les prediccions isotèrmiques són vàlides, realitzades amb l'equació (10), estrictament parlant per temperatures compreses dins del rang d'escalfament dinàmic de les experiències realitzades prèviament. Les extrapolacions a altres temperatures estan subjectes lògicament a error.

Cal dir que, en el cas dels mètodes integrals, els paràmetres cinètics obtinguts no corresponen amb l'estat del sistema sinó amb l'històric de tot el procés fins arribar a aquell estat [20], [25], per tant els paràmetres diferencials i integrals no són intercanviables.

5 MATERIALS I MÈTODES

5.1 MATERIALS

Els reactius del sistema de curat dual desenvolupat es recullen a continuació, Figura 6. La majoria de reactius han sigut proporcionats per *Sigma Aldrich* en qualitat de tipus industrial, excepte la resina DGEBA subministrada per *Epiclote 828 Hexion* i l'agent fotosensibilitzador ITX que ha sigut subministrat per *Ciba Specialty Chemicals Inc.*

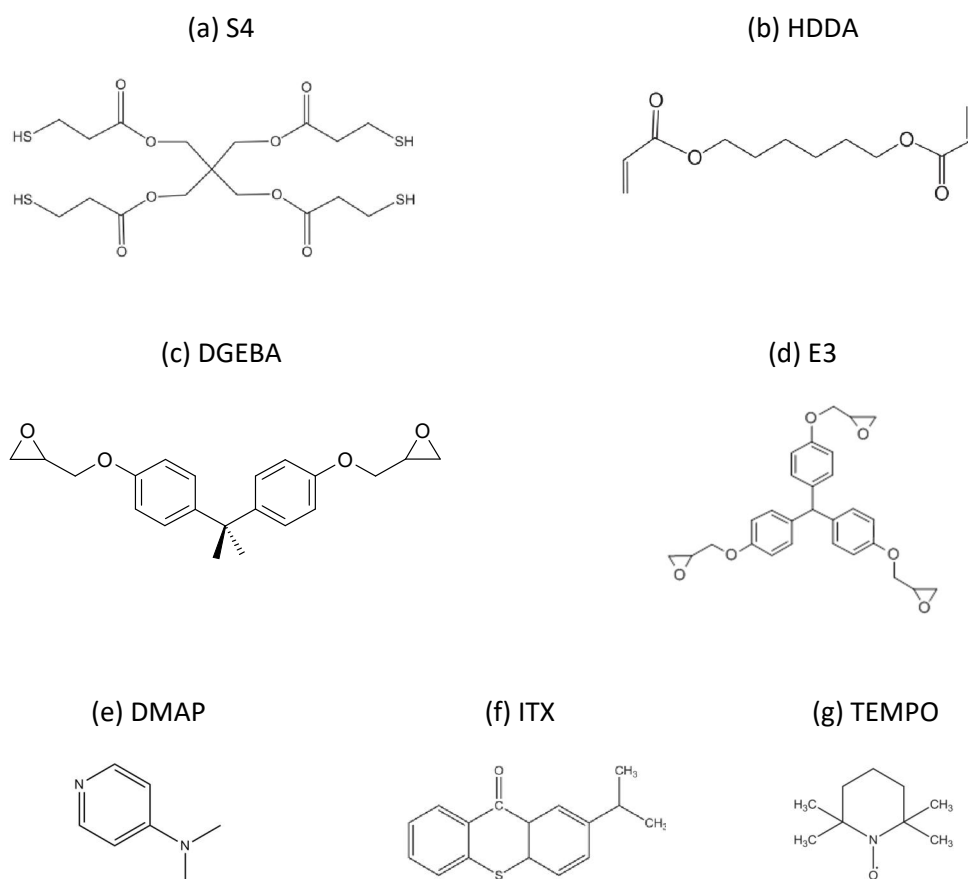


Figura 6: Estructura química dels materials utilitzats en aquest projecte

L'agent d'entrecreuament utilitzat en ambdues etapes és un tiol tetrafuncional, tetrakis (3-mercaptopropianat) de pentaeritritol (a), que al llarg del projecte s'anomena amb l'acrònim S4. Aquest compost té una massa molecular de 488,6 g/mol i una massa equivalent per grup funcional de 122 g/eq. El producte proveït per *Sigma Aldrich* té una puresa del 95% de compost, per aquest motiu els càlculs es realitzen amb una massa equivalent de 128,4 g/eq.

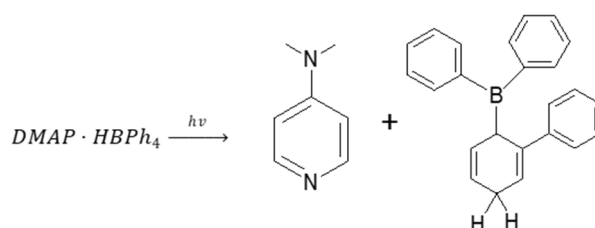
La reacció de tiol de la primera etapa es produeix amb un compost diacrilat, 1,6-hexanediol diacrilat (b), de massa molecular 226,27 g/mol i massa equivalent 113 g/eq. L'acrònim utilitzat per aquest producte és HDDA.

D'altra banda, la segona etapa tiol-epòxid utilitza una mescla de dos resines epòxid com a reactiu. Diglicidil èter de bisfenol A (c), oligòmer d'unitats repetitives bifuncional conegut com

DGEBA amb una massa equivalent de grups epòxid 187 g/eq que abans de ser utilitzat s'ha assecat al buit durant 2 hores a 80 °C; juntament amb tris(4-hidroxifenil)metà triglicidilèter (d), epòxid trifuncional E3 de massa molecular 460,52 g/mol i massa equivalent 161 g/eq.

Aquestes reaccions han sigut iniciades mitjançant una base i mitjançant una base amb activació fotoquímica [12]. La base utilitzada és la 4-dimetilaminopiridina (e), de massa molecular 122,17 g/mol coneguda com DMAP i que s'ha utilitzat tal i com va ser rebuda.

En canvi, la fotobase tetrafenilborat de N,N-dimetilaminopiridini, DMAP·HBPh₄, s'ha produït al laboratori seguint els procediments de precipitació, purificació, filtració i recristallització especificats a la literatura [12], [26], tanmateix la preparació i caracterització d'aquesta fotobase no forma part d'aquest projecte. Un cop irradiada la base fotolatent es descompon i allibera DMAP que actua com a nucleòfil [26].



Esquema 6: Descomposició fotobase DMAP·HBPh₄

Aquesta fotobase s'utilitza juntament amb un fotosensibilitzador isopropil tioxantona (f), conegut com ITX i amb massa molecular 254,35 g/mol; i un inhibidor de radicals 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (g), conegut àmpliament com TEMPO i de massa molecular 156,25 g/mol.

5.2 PREPARACIÓ DE FORMULACIONS

En aquest projecte s'estudia la polimerització del sistema de curat dual tiol-acrilat-epòxid que genera una xarxa completament entrecreuada en dues etapes, S4-HDDA i S4-E50. Totes les mostres analitzades en el projecte tenen relació estequiomètrica entre els grups funcionals de tiol, S4, i acrilat-epòxid, HDDA-E50.

La nomenclatura de cadascuna de les formulacions del sistema estudiades es basa en la proporció d'acrilat, HDDA, seguida de la proporció d'epòxid, E50, que reacciona estequiomètricament amb el tiol. Per exemple, la formulació 25-75 es aquella en la qual el 25% dels grups funcionals de S4 reaccionen amb HDDA i el 75% de grups funcionals restants reaccionen amb E50. A la Taula 2 es mostra la composició massica de les diferents formulacions analitzades en relació a un gram de mostra total.

Taula 2: Composició (fracció en massa) de les diferents formulacions tiol-acrilat-epòxid

Formulació	100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
S4	0,5318	0,5053	0,4789	0,4522	0,4259
HDDA	0,4681	0,3511	0,2341	0,1170	-
E50	-	0,1435	0,2870	0,4305	0,5741

La primera formulació en ser preparada ha sigut la E50, la qual s'utilitza com a reactiu epòxid. Es tracta d'una mescla del 50% en massa de DGEBA i E3.

Per a la preparació d'aquesta formulació s'escalfa E3 entre 60 °C i 80 °C per tal de disminuir la seva viscositat i poder manipular-lo, a continuació es tara un vial de vidre i s'afegeix E3. Un cop mesurada la quantitat de E3 afegida, es tara de nou la balança i s'introdueix al vial la mateixa quantitat de DGEBA. La DGEBA es un reactiu més fluid a temperatura ambient i per tant permet ser més precís a l'hora d'afegir la quantitat justa de reactiu. Un cop introduïts tots els elements al vial és necessari barrejar-los fins aconseguir una formulació homogènia, en aquesta etapa es necessari escalfar el vial per facilitar la barreja entre E3 i DGEBA.

Les masses equivalents, massa molecular per grup funcional, de E3 i DGEBA son 161 g/eq i 187 g/eq respectivament. Per tant, la massa equivalent de la formulació final E50 és 173 g/eq.

La formulació E50 s'emmagatzema en un assecador per evitar la humitat i és una mescla viscosa. Per aquest motiu es preparen nous vials amb barreja HDDA-E50, l'acrilat és menys viscos i la barreja d'ambdós permet obtenir una formulació amb la que treballar amb major comoditat a temperatura ambient, aquesta s'emmagatzemarà dins de la nevera. En concret es preparen tres formulacions diferents de HDDA-E50, corresponents a les formulacions de proporció 75-25, 50-50 i 25-75 que s'analitzen en aquest projecte. Totes elles es preparen escalfant E50 prèviament per a poder afegir-lo a un vial de 5ml amb una espàtula, un cop determinada la massa del component epòxid es tara la balança i procedeix a introduir HDDA amb una xeringa, la mescla resultant s'homogeneïtza utilitzant únicament agitació mecànica.

Així, les mostres que finalment s'analitzen es preparen seguint el següent procediment. En un vial de vidre de 5ml tarat s'introdueix una petita quantitat d'iniciador DMAP 0,05 phr, en funció de la formulació que es vol analitzar es calcula la proporció de la resta de components seguint les indicacions de la Taula 2. Un cop determinada la quantitat proporcional de reactius s'afegeix amb una espàtula la massa necessària de S4, i a continuació la mescla HDDA-E50 prèviament preparada corresponent a la formulació que s'està preparant, la mostra s'homogeneïtza remenant mecànicament. En el cas de les formulacions pures, 100-0 i 0-100, el procediment serà el mateix afegint en segona instància únicament HDDA o E50 respectivament, l'acrilat s'afegirà amb una xeringa.

Una de les ultimes etapes del projecte consisteix en analitzar la formulació de proporció 50-50 utilitzant un iniciador irradiat en lloc de DMAP. L'iniciador està compost per base fotolatent, TEMPO i ITX en proporció 0,5%, 0,25% i 0,25% (d'acord amb la proporció estudiada amb anterioritat en sistemes semblants [12]) respectivament en relació amb la massa total final de la mostra. La base fotolatent escollida té com a base el propi DMAP; el tempo s'introdueix amb l'objectiu d'evitar reaccions radicalàries que es podrien produir en irradiar el fotoiniciador; i ITX s'utilitza per ampliar el rang de longituds d'ona UV que la base fotolatent absorbeix fent l'iniciador més sensible a la llum. Tots aquests elements són sòlids, per aquest motiu l'iniciador es prepara utilitzant la barreja 50-50 com a dissolvent. Els components de l'iniciador s'introdueixen directament al vial on tenim HDDA-E50, un cop s'han introduït s'homogeneïtza la mescla utilitzant un agitador magnètic i escalfant fins a 100 °C. La formulació es reserva al congelador per posteriorment ser barrejada amb S4 abans del seu anàlisi.

5.3 MÈTODES EXPERIMENTALS

5.3.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL D'ESCOMBRAT (DSC)

La calorimetria diferencial d'escombrat (DSC) és una tècnica experimental que permet monitoritzar el flux de calor que absorbeix o allibera una mostra, quan es mantinguda a temperatura constant, durant un temps determinat, o quan es escalfada o refredada a velocitat constant, en un determinat interval de temperatures. És una de les tècniques més utilitzades per dur a terme caracteritzacions tèrmiques de materials degut al seu grau de sensibilitat i la ràpida velocitat d'anàlisi. [27].

La calorimetria permet avaluar les propietats tèrmiques dels materials, com la temperatura de transició vítria, la capacitat tèrmica i la entalpia de reacció; mitjançant les diferències de temperatura entre la mostra i la mostra de referència. Quan la mostra pateix alguna transformació amb impacte tèrmic, es detecta una variació de temperatura entre ambdues mostres que és proporcional al calor emès o absorbit per la mostra. Aquesta variació de temperatura es compensada pel sistema amb la finalitat de garantir que ambdues mostres segueixen el mateix programa tèrmic.

A continuació, es mostra una corba representativa dels resultats obtinguts mitjançant DSC associada al procés de curat dinàmic. Amb aquest anàlisi es detecta la temperatura de transició vítria, T_g , del material sense reaccionar com el punt on es produeix una variació de la capacitat calorífica de la mostra i es determina la calor de reacció de la mostra com l'integral del pic exotèrmic de curat entre les temperatures T_1 i T_2 , tal i com mostra la Figura 7.

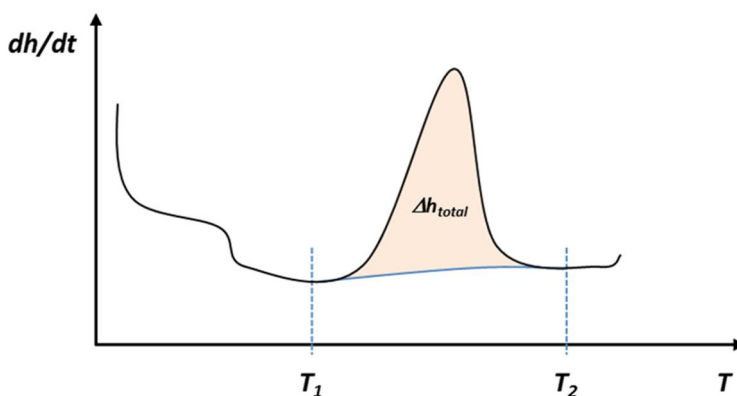


Figura 7: Corba teòrica DSC obtinguda durant un curat dinàmic

L'estudi de l'evolució de la calor entre ambdues temperatures permet seguir l'evolució de la reacció de curat, ja que, la calor és proporcional al grau de conversió, x , i que la velocitat de reacció, dx/dt , és proporcional al flux de calor dh/dt .

$$x = \frac{\Delta h_t}{\Delta h_{total}} \quad (14)$$

On

$$\Delta h_t = \int_0^t \frac{\partial h}{\partial t} \partial t \quad \Delta h_{total} = \int_0^{t_{total}} \frac{\partial h}{\partial t} \partial t \quad (15) (16)$$

I per tant,

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\frac{\partial h}{\partial t}}{\Delta h_{total}} \quad (17)$$

On dh/dt i Δh son el flux de calor en l'instant t i la calor emesa fins l'instant t respectivament; i Δh_{total} és la calor de reacció total. Aquestes equacions són vàlides sempre que el material no s'evapori durant la reacció de curat.

D'altra banda, si s'observa la zona de temperatures més baixes, Figura 8, es pot veure un canvi en la capacitat calorífica de la mostra. La T_g es determina com el punt mig del salt en la capacitat calorífica al passar de l'estat vítri al gomós, segons el sistema de rectes tangent presentat a la figura.

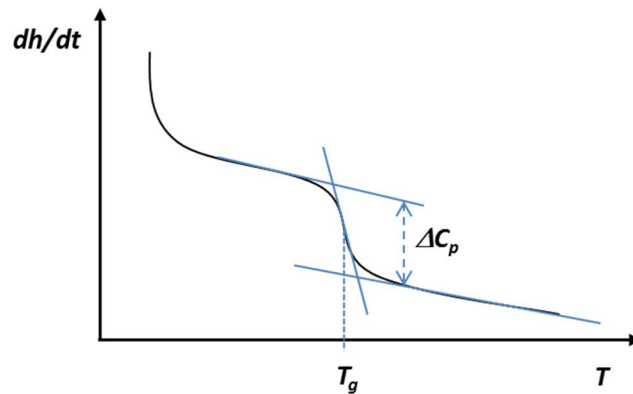


Figura 8: Mètode determinació T_g mitjançant un assaig DSC dinàmic

La temperatura de transició vítria es determina experimentalment en mostres sense curat i mostres totalment curades. Els resultats experimentals es comparen amb T_g teòriques calculades amb l'equació de Fox. L'equació de Fox [28] declara que la inversa T_g d'un material compost pels materials 1 i 2 serà igual a la suma, proporcional segons la fracció en massa dels components, de les inverses de les temperatures de transició vítria en K.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} \quad (18)$$

En aquest projecte s'utilitza un calorímetre Mettler-Toledo DSC822e equipat amb un robot d'inserció de mostres TSO801RO i refrigerat amb nitrogen líquid, fent possible realitzar assajos a temperatures molt baixes, Figura 9, i un calorímetre Mettler-Toledo DSC821e equipat amb una font de llum UV Hamamatsu Lightningcure LC5 (làmpada de Hg-Xe) que permet irradiar mostres, Figura 10. Ambdós instruments tenen una entrada de nitrogen gas per tal de mantindre una atmosfera inerta al llarg de l'anàlisi i el forn d'ambdós calorímetres té el mateix disseny, conté un sensor on estan distribuïdes simètricament dues capsules, una de referència i una altre amb la mostra a analitzar.



Figura 9: Calorímetre Mettler-Toledo DSC822e amb robot d'inserció de mostres TSO801RO

En calorímetre DSC822e es realitzen experiències dinàmiques i isotèrmiques, mentre que al calorímetre DSC821e es duen a terme experiències de curat isotèrmic i assaigs amb irradiació UV.



Figura 10: Calorímetre Mettler-Toledo DSC821e amb font de llum UV Hamamatsu Lightningcure LC5

5.3.2 ESPECTROSCÒPIA D'INFRAROJOS PER TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

L'espectroscòpia d'infrarojos per transformada de Fourier (FTIR) és un tipus d'espectroscòpia d'absorció que utilitza freqüències d'ona de la regió infraroja de l'espectre electromagnètic.

L'espectroscòpia infraroja es basa en el fet que els enllaços químics de les substàncies tenen freqüències de vibració específiques, les quals corresponen als nivells d'energia de la molècula. Quan la molècula rep llum amb la mateixa energia que aquesta vibració, la llum es absorbeix i queda enregistrat al espectròmetre.

La espectrometria infraroja per transformada de Fourier és una tècnica d'anàlisi que permet obtenir espectres infrarojos amb major rapidesa. En lloc d'enregistrar dades variant la freqüència de llum infraroja monocromàtica, es guia la llum (amb totes les longituds d'ona de psita utilitzades) a través d'un interferograma. Després de travessar la mostra, la senyal mesurada dona l'interferograma. La realització d'una transformada de Fourier de la senyal permet produir un espectre idèntic al que s'obté mitjançant espectroscòpia dispersiva (anàlisi individual de cada freqüència mitjançant llum monocromàtica)

S'utilitza un espectròmetre Bucker Vertex 70 FTIR, Figura 11, equipat amb un accessori atenuador de la reflexió total (ATR) (GoldenGate™, Specac Ltd) la temperatura del qual es controla amb l'objectiu de motoritzar les conversions d'acrilat i epòxid. Els espectres s'han recollit en el mode d'absorbància de resolució de 4cm^{-1} en el rang de freqüència de 4000 a 600cm^{-1} amb una mitjana de 20 escàners per cada espectre.

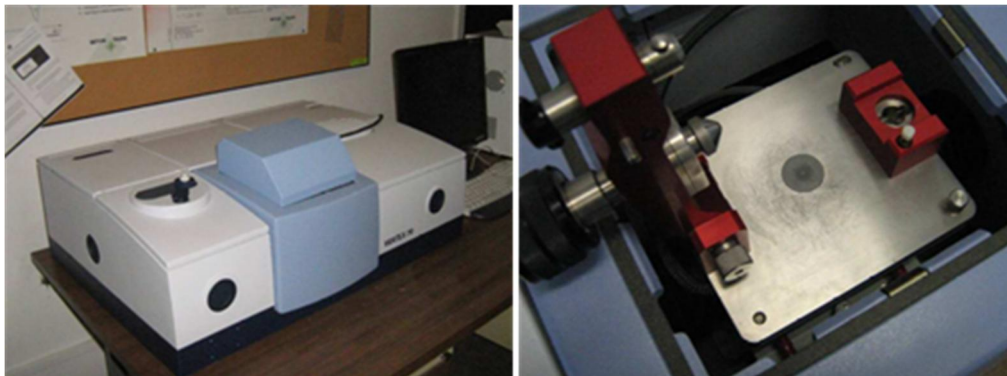


Figura 11: Espectròmetre Bucker Vertex 70 FTIR i detall de l'accessori ATR

En aquest projecte el FTIR s'ha utilitzat per seguir l'evolució de la reacció de curat isotèrmica de la primera etapa de curat. L'espectròmetre d'infrarojos permet determinar l'evolució de la concentració d'una espècie de la reacció al llarg del temps i comprovar si el curat ha sigut complet.

L'absorbància és una propietat física additiva que presenta una variació lineal amb la concentració de l'espècie analitzada, segons la llei de Lambert-Beer i per tant compleix les condicions necessàries per utilitzar-la com a propietat física de seguiment de reaccions. D'acord aquesta llei, l'absorbància (A) és proporcional a l'absortivitat molar ε_{mol} , la concentració (c) i la longitud del camí òptic (l).

$$A = \varepsilon_{mol} \cdot c \cdot l \quad (19)$$

L'absorbància, d'altra banda, també es pot determinar a partir de la intensitat de la llum incident, I_o , en comparació amb la intensitat de la llum transmesa I .

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_o}\right) \quad (20)$$

A partir del valor de l'absorbància en cada instant de temps i tenint en compte que l'absortivitat i el camí òptic es mantenen constants, es possible determinar la conversió de la reacció al llarg del temps

$$x = \frac{n_o - n_t}{n_o} = 1 - \frac{n_t}{n_o} = 1 - \frac{A_t}{A_o} \quad (21)$$

On els subíndexs o i t indiquen el temps inicial i temps t de reacció, respectivament.

Tenint en compte que durant el curat el gruix de la mostra varia lleugerament i per tant el camí òptic, l'absorbància és normalitzada, A'_t , en cada instant de temps segons l'absorbància d'un pic de referència (A_{ref}), associat a un grup funcional que no reacciona durant el curat. El càlcul del grau de conversió és per tant l'expressat en la següent equació.

$$A' = \frac{A}{A_{ref}} \quad (22)$$

$$x = 1 - \frac{A'_t}{A'_o} \quad (23)$$

Finalment, en el cas que existeixi una absorbència residual o el curat no sigui complet, serà necessari aplicar una correcció tenint en compte A'_{∞} , l'absorbència residual quan la reacció es totalment completa.

$$x = 1 - \frac{A'_t - A'_{\infty}}{A'_o - A'_{\infty}} \quad (24)$$

Mitjançant aquesta darrera equació s'ha determinat la conversió de la primera etapa de la reacció seguint l'evolució dels grups acrilat en el pic d'absorció de 810 cm^{-1} i utilitzant com a referència el pic a 1720 cm^{-1} dels grups funcionals C=O [29]. L'evolució de grups acrilat també es pot monitoritzar a través d'altres senyals a l'espectre infraroig [30], [31]. La conversió de grups epòxid no s'ha calculat mitjançant FTIR degut a dificultats en l'anàlisi del pic a 915 cm^{-1} en la reacció tiol-epòxid [13] però s'ha monitoritzat l'evolució de la seva absorbència normalitzada A' .

5.3.3 ANÀLISI TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

La termogravimetria, TGA, permet realitzar mesures quantitatives de la variació de massa d'un material durant el seu escalfament o el manteniment a una certa temperatura. Aquesta tècnica permet estudiar els processos de deshidratació, descomposició, degradació i oxidació d'una mostra en funció del temps i la temperatura. A més, mostra la resistència tèrmica de la mostra la qual està associada amb la estructura interna d'aquesta.



Figura 12: Termobalança Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e/LF/1100

S'ha utilitzat una termobalança Mettler-Toledo TGA/SDTA 851e/LF/1100 amb un controlador de gas GC200, Figura 12. L'aparell està format per una balança, sobre la qual es posiciona la mostra, dins d'un gresol, i un forn mòbil que envolta la balança. El forn és l'encarregat d'escalfar la mostra. També hi ha un extractor de fums que facilita l'evacuació dels elements volàtils de dins del forn.

En aquest projecte s'utilitza la tècnica per estudiar la degradació tèrmica dels materials finals i determinar la seva estabilitat tèrmica i velocitat de descomposició [27]. La mostra s'insereix a la balança dins de la cambra d'escalfament, i es duu a terme un programa tèrmic. La pèrdua de massa s'enregistra mentre la temperatura va augmentant i els elements volàtils són alliberats. Al llarg de tot el procés, l'atmosfera de la cambra es manté inerta amb N_2 . Finalment, és possible obtenir corbes de pèrdua de massa en funció de la temperatura i de velocitat de degradació massica com les presentades a continuació.

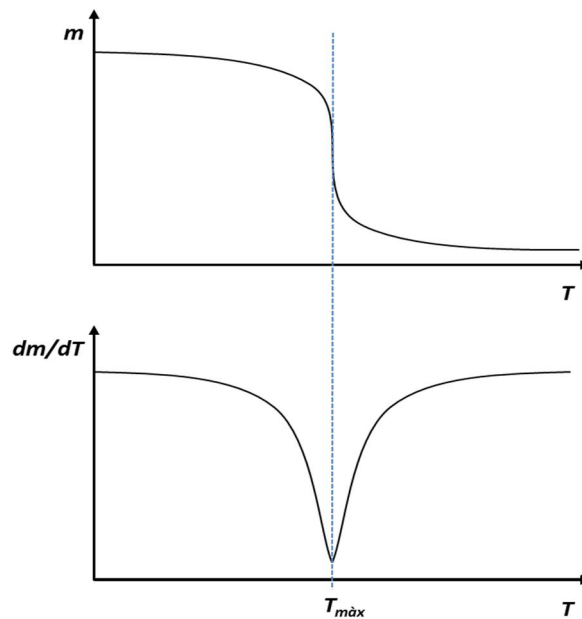


Figura 13: Conjunt corbes termogravimètriques. Pèrdua de pes (TGA, superior) i velocitat de degradació (DGTA, inferior)

5.3.4 ANÀLISI TERMOMECAÀNICA (TMA)

Un analitzador termomecànic TMA permet mesurar la deformació d'una mostra quan aquesta es sotmesa a una força oscil·latòria o constant, a temperatura constant o variable, sota una atmosfera controlada. És a dir, el TMA permet mesurar les dilatacions i contraccions que experimenta una mostra sotmesa a un programa tèrmic i determinar el coeficient lineal d'expansió, la temperatura de transició vítria i el punt de gel, entre altres [27].

S'ha utilitzat un analitzador termomètric SDTA840 de Mettler Toledo, Figura 14. L'instrument està format per un forn i un punxó connectat a un transductor de desplaçament lineal, que s'encarrega de mesurar el gruix de la mostra sotmesa a un programa de força i temperatura durant l'experiment.

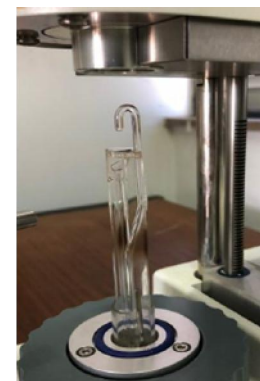
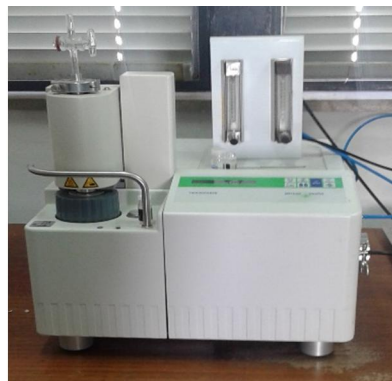


Figura 14: Analitzador termomètric Mettler-Toledo SDTA840 i detall sensor de gruix

En el projecte, s'ha utilitzat per determinar la conversió del punt de gel durant el curat combinant-lo amb la calorimetria o l'espectroscòpia d'infrarojos en funció de la formulació analitzada [29], [32]. El temps de gel es defineix com l'instant en que el material augmenta la seva consistència mecànica i es torna poc deformable. Amb l'objectiu de detectar aquest punt es realitzen les evolvents a la corba oscil·latòria i resten entre elles de manera que s'obtenen els valors d'amplitud de la deformació, Figura 15.

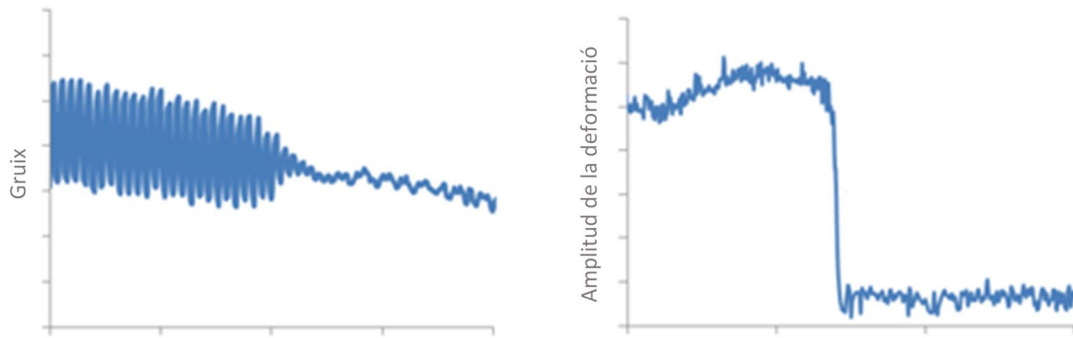


Figura 15: Gruix de la mostra en règim oscil·latori i amplitud de la deformació de la mostra

A partir d'aquí, es compara la corba obtinguda al TMA amb les corbes del DSC o FTIR (realitzades amb el mateix regim tèrmic) i es calcula el valor de la conversió a la gelificació, Figura 16.

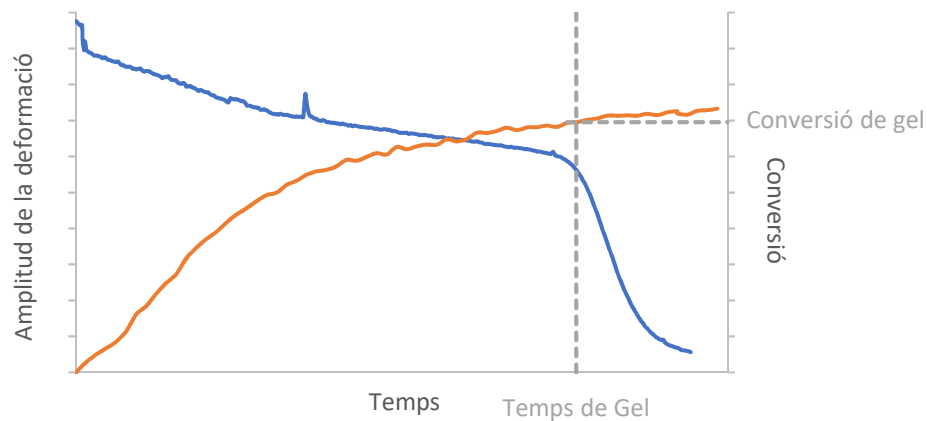


Figura 16: Comparació procés de gelificació en TMA i corba conversió. Determinació conversió en el punt de gel

La conversió en el punt de gel es compara amb les conversions teòriques obtingudes assumint un mecanisme de policondensació ideal, molècules monodisperses d'estructura definida, i aplicant l'equació de Flory-Stockmayer [28].

$$x_a \cdot x_b = \frac{1}{(f-1) \cdot (g-1)} \quad (25)$$

on f és la funcionalitat dels monòmers amb grups reactius A, g és la funcionalitat dels monòmers amb grups reactius B, x_a és el grau de conversió dels grups reactius A, i x_b és el grau de conversió dels grups reactius B. Es pot definir la relació inicial entre grups reactius A i B com $r = A_o/B_o$, on A_o i B_o són les concentracions inicials de grups reactius A i B, respectivament. Per tant, el grau de conversió x_a es pot expressar com $x_a = x_b/r$. L'expressió anterior es pot reescriure com:

$$x_b^2 = \frac{r}{(f-1) \cdot (g-1)} \quad x_b = \left(\frac{r}{(f-1) \cdot (g-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (26)$$

A més, l'equació de Flory-Stockmayer també es pot utilitzar per estimar la quantitat mínima de grups reactius d'A respecte B necessària per a que el material gelifiqui durant el curat, és a dir, abans d'arribar a conversió x_b igual a 1.

$$r_{crítica} = (f - 1) \cdot (g - 1) \quad (27)$$

En el cas de barreges de monòmers amb diferent funcionalitat, per exemple A, es pot calcular una funcionalitat promig de monòmers de tipus A com:

$$f = \frac{\sum_i (n_i \cdot f_i) \cdot f_i}{\sum_i (n_i \cdot f_i)} \quad (28)$$

On n_i és la quantitat de monòmers amb funcionalitat f_i .

5.3.5 ANÀLISI DINAMOMECÀNIC (DMA)

L'anàlisi dinamomecànic es basa en la naturalesa viscoelàstica dels polímers[27], [28] i permet mesurar la resposta dinamomecànica de material sotmesos a una petita força sinusoïdal a freqüència constant o variable durant un programa tèrmic. La llei de Hooke es seguida pels materials elàstics i mostren una deformació ε proporcional al aplicar una tensió σ ($\delta=0^\circ$, angle de fase), mentre que segons la llei de Newton la deformació es proporcional a la velocitat de deformació $-\dot{\gamma}$ quan els materials son viscosos ($\delta=90^\circ$). Els polímers tenen una naturalesa viscoelàstica, per aquest motiu presenten un comportament intermedi entre aquest dos límits.

Les mostres s'analitzen seguint un programa de deformació sinusoïdal, a conseqüència del comportament viscoelàstic dels polímers existeix un desplaçament de fase entre la deformació i la tensió aplicada a la mostra. Es mesura el mòdul elàstic complex E^* segons el rati entre les amplituds tensió i deformació. Amb l'anàlisi dinamomecànic es poden calcular tres paràmetres, a partir del mòdul complex i el desfasament.

- Mòdul d'emmagatzematge, component amb diferencia de fase proporcional al comportament elàstic

$$E' = |E^*| \cdot \cos(\delta) \quad (29)$$

- Mòdul de pèrdues, component proporcional al comportament viscos.

$$E'' = |E^*| \cdot \sin(\delta) \quad (30)$$

- Factor de pèrdues, rati entre els dos mòduls que il·lustra la diferencia de fase entre les ones de deformació i tensió.

$$\tan(\delta) = E''/E' \quad (31)$$

En funció de la temperatura i la freqüència de la mesura, el material es pot comportar com un sòlid elàstic rígid (mòdul elevat, factor de pèrdues negligible), un material elàstic tou (mòdul baix, factor de pèrdues negligible) o tenir un component viscos significatiu (factor de pèrdues elevat) resultant en una significativa dissipació d'energia mecànica. La significativa disminució del mòdul d'emmagatzematge durant la relaxació- α , Figura 17, representa el pas d'un material

de mobilitat restringida amb deformabilitat marcada per l'empaquetament i les forces intramoleculars, a un material relaxat amb plena mobilitat de cadenes amb mòdul proporcional al grau d'entrecruament físic.

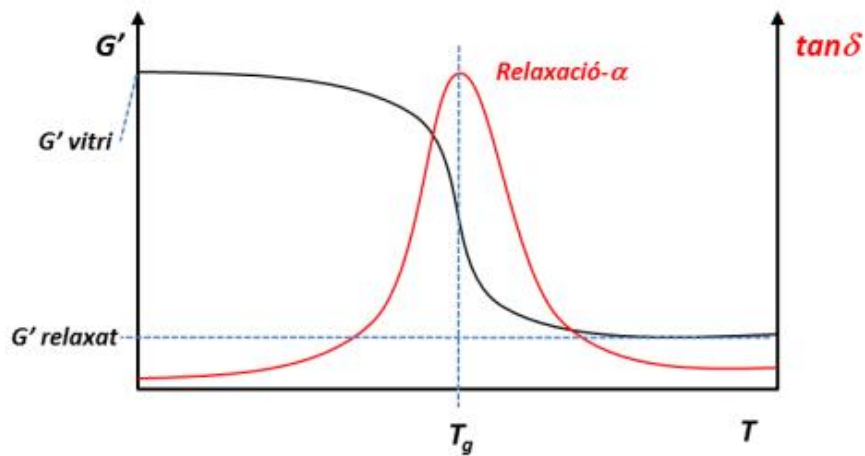


Figura 17: Corbes mòdul elàstic (E' és proporcional a G') i $\tan(\delta)$ respecte la temperatura obtingudes amb DMA

Relaxacions estructurals polimèriques rellevants com la transició vítria o relaxacions de la mobilitat local per sota de la temperatura de transició vítria es poden detectar com a disminucions del component elàstic del mòdul o pics en el factor de pèrdues tal i com esquematitza la Figura 17.

S'utilitza l'equip de TA Instruments DMA Q800 amb aire i nitrogen refrigerant, Figura 18, el qual permet un rang de temperatures de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ i un rang de freqüències d'oscil·lació entre 0,01 i 200 Hz. La resolució és d'un nanòmetre i la força mínima aplicable de 0,0001 N. Consta d'un accessori de subjecció en modalitat d'un sol cantell.

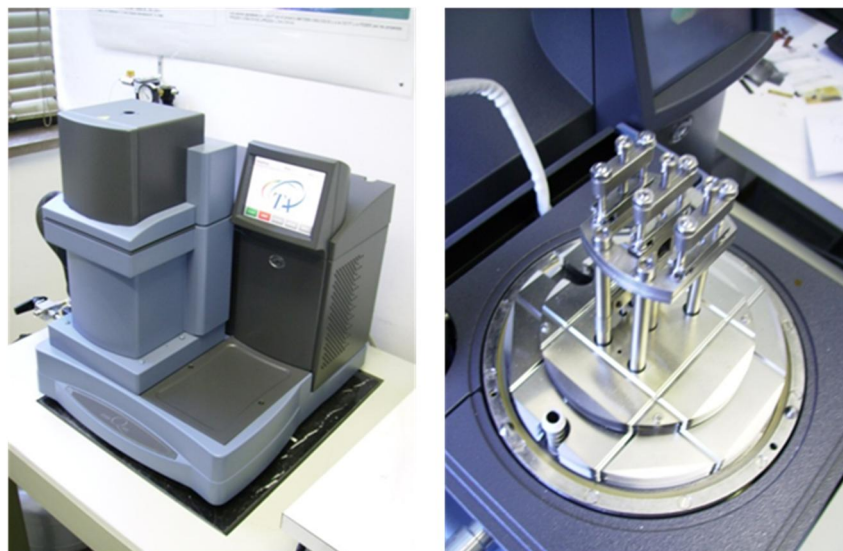


Figura 18: TA Instruments DMA Q800 i detall mordassa de subjecció

5.3.6 FORN TÈRMIC

Per curar les provetes de polímer final de les diferents formulacions, s'ha utilitzat un forn tèrmic universal de Memmert, Figura 19.



Figura 19: Forn tèrmic universal Memmert

En aquest forn s'han curat totalment les provetes de les diferents formulacions de forma isotèrmica a 80 °C, preparades entre dos vidres portaobjectes separats per una lamina de *teflon* de 1.5 mm de gruix, i recoberts amb silicona per tal d'evitar l'adhesió del material durant el curat. També s'hi ha curat mostres en capsules d'alumini, per tal de poder caracteritzar la temperatura de transició vítria dels materials finals amb DSC.

5.4 PREPARACIÓ DE MOSTRES PER ANÀLISI

S'analitza la cinètica de curat de les formulacions preparades seguint règims de temperatura isotèrmics i dinàmics, i es determinen les propietats dels polímers resultants. Per analitzar la cinètica s'introdueixen entre 5 i 10 mil·ligrams de mostra en gresols d'alumini, utilitzant una balança de precisió. Els gresols, Figura 20, es segellen amb una tapa, també d'alumini, a la que prèviament se li haurà fet un petit forat amb una agulla, aquest forat té com a objectiu evitar l'acumulació de gasos que es poden produir durant el curat. En funció del calorímetre que s'utilitza per analitzar la mostra s'utilitzen gresols amb piau o sense piau, amb tapa o sense tapa (en els experiments de fotocurat, per tal de permetre la irradiació amb llum UV).



Figura 20: Detall preparació mostres anàlisi DSC

També s'analitza la conversió del punt de gel durant la reacció. Les mostres per aquest tipus d'assaig es preparen impregnant un disc de fibra de vidre amb la mostra que es vol analitzar i col·locant-lo entre dos discs plans d'alumini, Figura 21.

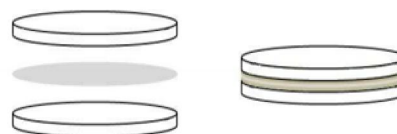


Figura 21: Detall preparació mostra per anàlisi termomecànic

D'altra banda per analitzar les propietats del material final es preparen mostres amb forma de prisma rectangular de 0,15x1,3x4cm aproximadament que posteriorment es curen en el forn tèrmic. S'utilitza un motllo de tefló amb les proporcions desitjades col·locat entre dos portaobjectes de vidre recobertes de

silicona, per facilitar el desemmotllament, i assegurat amb diferents pinces. En funció de la viscositat de la mostra que s'estigui preparant s'utilitzen pipetes Pasteur o espàtules per introduir la formulació dins del motllo.

Un cop curades aquestes mostres s'analitzen mitjançant anàlisis dinamomecànic i termogravimetria. En el primer cas és necessari ajustar les dimensions del prisma i polir la superfície de la mostra per assegurar que les dimensions són constants en tota la proveta. En el segon, de cada mostra curada es talla un petit tros d'aproximadament 10 mg i es col·loca en un gresol d'òxid de silici sense tapa, Figura 22.



Figura 22: Detall mostra per anàlisi TGA

5.5 ANÀLISI CINÈTICA

En aquest projecte s'han aplicat metodologies d'anàlisi cinètica de tipus isoconversional o *model-free* i d'anàlisi del model cinètic basats en models simplificats del mecanisme de reacció [9], [10].

5.5.1 ANÀLISI ISOCONVERSIONAL

La metodologia d'anàlisi cinètica isoconversional seguida ha estat diferent, en funció del sistema analitzat:

- El sistema tiol-acrilat pur s'ha analitzat amb la metodologia diferencial, equació (6), prèvia diferenciació numèrica de les dades de conversió de grups acrilat amb el temps, obtingudes de manera isotèrmica.
- El sistema tiol-epòxid pur s'ha analitzat amb la metodologia integral KAS a partir de corbes dinàmiques amb DSC, equació (12) per tal d'estimar temps de curat isotèrmic, equació (10). A partir d'aquests resultats, s'han realitzat experiments isotèrmics i s'ha fet l'anàlisi conjunta d'experiments dinàmics i isotèrmics amb la metodologia diferencial, equació (6).
- El sistema dual s'ha analitzat amb la metodologia integral isotèrmica, equació (10), a partir de dades calorimètriques obtingudes en experiments isotèrmics únicament.
- La segona etapa del sistema dual amb irradiació s'ha analitzat amb la metodologia integral KAS a partir de corbes dinàmiques amb DSC, equació (12), per tal d'estimar temps de curat isotèrmic, equació (10).

5.5.2 DETERMINACIÓ MODEL CINÈTIC

La determinació del model cinètic es fa mitjançant regressió lineal no múltiple dels diferents paràmetres cinètics (constants cinètiques, energies d'activació o factors preexponencials) d'acord amb un model basat en el mecanisme de reacció, que sigui prou simple però representatiu del procés químic [9], [10], [33]. L'ajustament dels paràmetres cinètics es realitza

a través de la definició d'una funció error a minimitzar, que pot prendre diferents, en funció de si s'ajusta la conversió,

$$error = \sum_i \sum_x \left| \frac{x_{t,i,exp} - x_{t,i,mod}}{x_{t,i,exp}} \right| \quad (32)$$

o la velocitat de reacció,

$$error = \sum_i \sum_x \left| \frac{(dx/dt)_{x,i,exp} - (dx/dt)_{x,i,mod}}{(dx/dt)_{x,i,exp}} \right| \quad (33)$$

Els subíndexs *exp* i *mod* indiquen dades experimentals i del model cinètic, respectivament. Aquest anàlisi s'ha aplicat a la reacció tiol-acrilat pura (dades isotèrmiques obtingudes per FTIR) i a la reacció tiol-epòxid pura (dades isotèrmiques i calorimètriques obtingudes per DSC) en base als mecanismes de reacció dels esquemes 2 i 4.

6 ANÀLISIS I DISCUSSIÓ DELS RESULTATS

6.1 ANÀLISI CINÈTICA

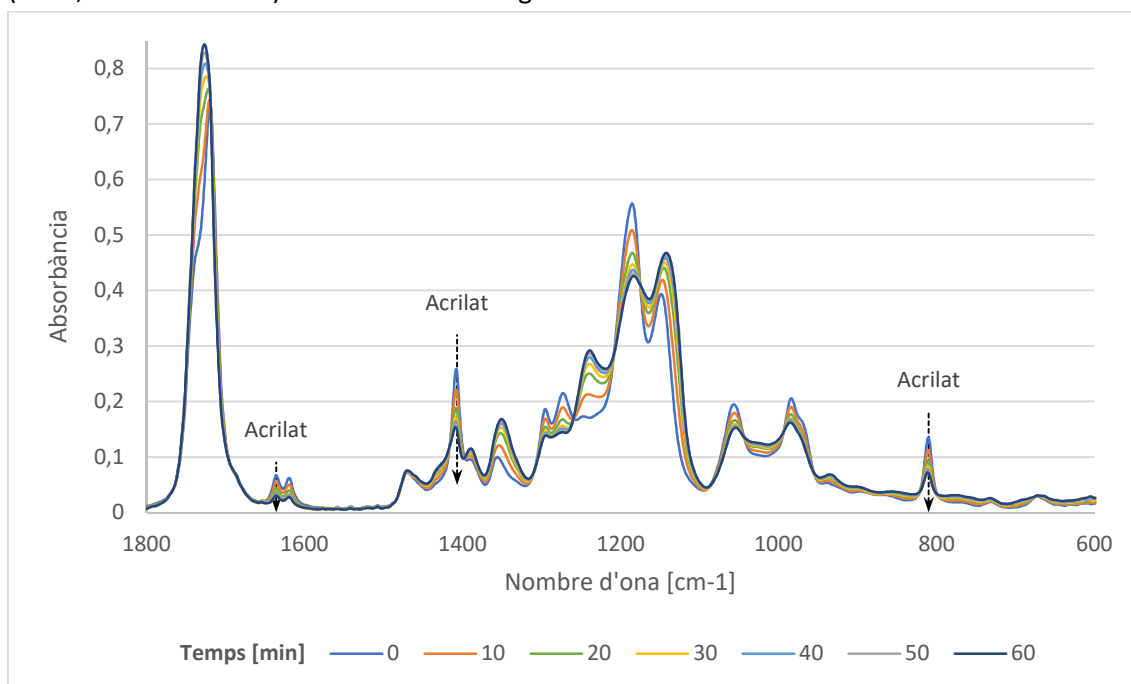
6.1.1 MODEL CINÈTIC REACCIÓ TIOL-ACRILAT

Amb l'objectiu d'estudiar el sistema dual plantejat s'analitzen les reaccions estequiomètriques del tiol amb l'acrilat i l'epòxid de forma independent. La reacció tiol-acrilat és ràpida inicialment però triga molt en completar-se, per aquest motiu es decideix analitzar la cinètica utilitzant espectroscòpia d'infrarojos i calcular la conversió aplicant correccions de absorbància inicial i residual.

La reacció S4-HDDA amb 0,05phr de DMAP s'ha analitzat en règim isotèrmic a 40, 60 i 80 °C mitjançant la realització d'espectres cada cert temps al llarg de la reacció. Les mostres analitzades a major temperatura tenen un interval de temps entre espectres més curts al inici de la reacció amb l'objectiu de detectar la iniciació de la reacció correctament. Cadascuna de les mostres ha sigut analitzada seguint els següent règims:

- Isotèrmic 40 °C: espectres cada minut durant 64 minuts.
- Isotèrmic 60 °C: espectres cada 15 segons fins 15 minuts; a continuació espectres cada 30 segons fins arribar a 45 minuts; finalment espectres cada minut fins 60 minuts.
- Isotèrmic 80 °C: espectres cada 5 segons els primers 5 minuts; després espectres cada 15 segons fins 20 minuts; finalment espectres cada mig minut fins arribar 60 minuts.

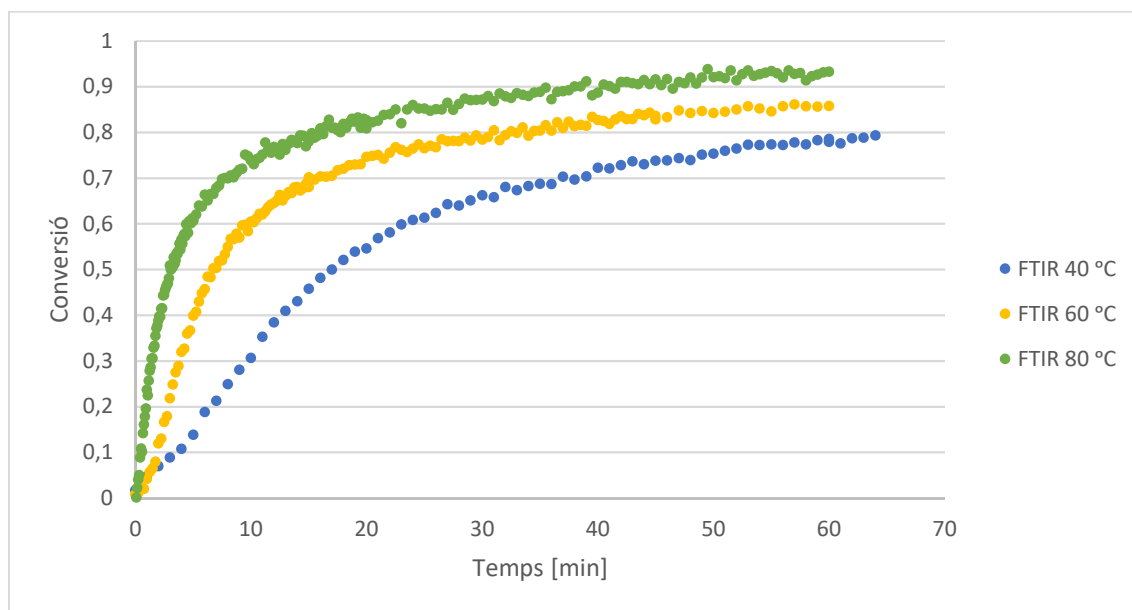
El Gràfic 1 mostra els espectres obtinguts durant els primers 60 minuts de la reacció de curat de la mostra a 40 °C. En aquest, es possible observar com els pics característics del grup acrilat (1636, 1407 i 810 cm^{-1}) disminueixen al llarg de la reacció.



Gràfic 1: Espectres infrarojos de la formulació 100-0 durant la reacció de curat a 40 °C

Tanmateix els pics característics de l'acrilat no acaben de desaparèixer per aquest motiu és necessari estudiar els espectres d'absorbància inicial i final. Per determinar l'absorbància inicial s'ha analitzat una mostra S4-HDDA estequiomètrica sense iniciador. D'aquesta mostra s'han realitzat únicament tres espectres a 40 °C, 60 °C i 80 °C. I per completar l'anàlisi, s'han determinat els espectres infrarojos d'una proveta totalment curada de polímer 100-0 a cadascuna de les tres temperatures.

Seguint el procediment prèviament explicat es determina la conversió de la reacció en cada instant de temps, aplicant les correccions d'absorbància inicial i residual. Utilitzant com a referència l'absorbància del pic a 1720 cm^{-1} i observant l'evolució de la reacció en el pic d'acrilat a 810 cm^{-1} . El gràfic següent presenta les corbes de conversió obtingudes a cadascuna de les temperatures.



Gràfic 2: Corbes de conversió isotèrmiques formulació 100-0 obtingudes mitjançant IR

Un cop completat la recopilació de dades experimentals i determinada la conversió d'acrilat es realitza un anàlisi isoconversional diferencial, el qual permet determinar l'energia d'activació isoconversional instantània de la reacció. Per dur a terme l'anàlisi diferencial és necessari conèixer la velocitat de reacció en cada instant de temps, aquesta s'ha determinat numèricament com la pendent de la recta tangent a la corba de conversió en cada instant de temps. En la següent taula es mostren els resultats obtinguts de l'ajust de l'equació (6).

Taula 3: Paràmetres anàlisi diferencial isoconversional HDDAS4

Conversió	E_x [kJ/mol]	$\ln(k_o \cdot f(x))$ [min ⁻¹]	r^2
0,05	101,8	33,49	0,9853
0,1	49,9	15,54	0,9969
0,15	46,5	14,46	1,0000
0,2	42,6	13,06	0,9836

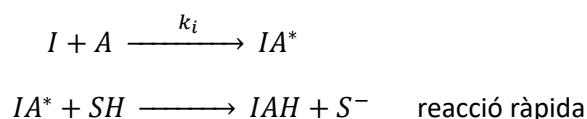
0,25	42,4	12,89	0,9643
0,3	33,4	9,49	0,9934
0,35	36,9	10,77	1,0000
0,4	28,6	7,50	0,9153
0,45	32,9	8,98	0,9400
0,5	21,4	4,33	0,9848
0,55	34,4	9,17	0,9074
0,6	39,9	10,70	0,8886
0,65	38,7	9,70	0,9987

Així s'ha pogut comprovar que l'energia d'activació va disminuint a mesura que augmenta el grau de conversió de la reacció. Els valor de la energia d'activació s'inicien a 101 kJ/mol i arriben a 38 kJ/mol en el rang de conversions estudiats. Així s'ha pogut comprovar que l'energia d'activació va disminuint a mesura que augmenta el grau de conversió de la reacció, per després augmentar lleugerament a conversions elevades. En general aquests resultats indiquen que la reacció presenta diferents etapes, de manera que la iniciació de la reacció és un procés més difícil i afectat per la temperatura, en comparació amb la propagació que és un procés amb menys afectació tèrmica. L'augment de la energia d'activació al final del curat potser degut a un problema experimental o a l'augment de les restriccions topològiques i a l'esgotament de les espècies reactives.

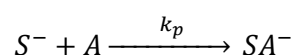
A continuació, s'ha intentat modelar el mecanisme de reacció de la reacció tiol-acrilat mitjançant reaccions elementals i tenint en compte que les reaccions regides per atacs nucleòfils són més lentes que les reaccions àcid - base d'intercanvi de protons i que per tant seran aquestes, les reaccions nucleòfiles, les que regeixen la velocitat de reacció. El model està inspirat en el mecanisme general de reacció per a reaccions tiol-Michael iniciades per nucleòfils [7]. El sistema de reacció plantejat basat en el mecanisme de reacció comentat anteriorment consta de tres reaccions bàsiques, una reacció d'iniciació, una reacció de propagació i finalment una reacció de terminació.

El següent esquema presenta el mecanisme de reacció proposat on les lletres indiquen els components *I* és l'iniciador (DMAP), *A* el component acrilat (HDDA) i *SH* el tiol (*S4*), la resta de components són els ions i productes resultants de les reaccions entre aquests tres components principals.

Iniciació

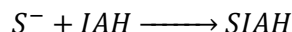


Propagació





Terminació



S'ha suposat una reacció de terminació sense regeneració de l'iniciador, inspirada en altres treballs amb DMAP [34], per tal d'aproximar el comportament cinètic, tot i que no es troba descrita en el mecanisme general i, hipotèticament, estaria més afavorida a temperatures elevades [35]. La inclusió d'aquesta reacció elemental respon a les necessitats d'ajustaments dels resultats experimentals i del seu anàlisi, per tant la seva presència pot ser deguda al error experimental i no al fenomen químic que descriu, ja que en altres laboratoris on es realitzen estudis paral·lels no s'ha detectat aquest comportament.

Suposant que es tracta d'un model amb equacions de velocitat elementals es plantegen les equacions de velocitat següents.

$$\frac{\partial I}{\partial t} = -k_i \cdot I \cdot A \quad (34)$$

$$\frac{\partial S^-}{\partial t} = k_i \cdot I \cdot A - k_t \cdot (S^-)^2 \quad (35)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -k_i \cdot I \cdot A - k_p \cdot S^- \cdot A \quad (36)$$

$$\frac{\partial SH_{total}}{\partial t} = -k_p \cdot S^- \cdot A - k_t \cdot (S^-)^2 \quad (37)$$

Finalment, es determinen els components preexponencials i l'energia d'activació de les tres constants de velocitat del mecanisme de reacció. Plantejant el model i ajustant-lo a les tres reaccions isotèrmiques tenint en compte que les constants de velocitat segueixen la llei d'Arrhenius.

El modelatge del mecanisme de reacció es realitza amb les concentracions de reactius i productes normalitzades en funció de la quantitat inicial d'equivalents d'acrilat presents a la mostra. De manera que les constants de velocitat determinades en el model queden modificades per la concentració inicial d'acrilat. Aquestes noves constants s'identifiquen amb un apòstrof, k' .

A continuació es presenta el procediment per definir el valor de k' en la equació de velocitat de desaparició de l'iniciador, equació (34), on inicialment la constant de velocitat té unitats de segon ordre $[k_i] \equiv M^{-1}s^{-1}$. El procés és equivalent per a totes les constants normalitzades. Per normalitzar les concentracions es té en compte que $i = \frac{I}{A_o}$ i $a = \frac{A}{A_o}$, de manera que substituint en la equació anterior s'obté.

$$A_o \cdot \frac{\partial i}{\partial t} = -k_i \cdot i \cdot a \cdot A_o^2 \quad (38)$$

$$\frac{\partial i}{\partial t} = -k_i \cdot i \cdot a \cdot A_o \quad (39)$$

$$\frac{\partial i}{\partial t} = -k_i' \cdot i \cdot a \quad (40)$$

On $k_i' = k_i \cdot A_0$ i per tant és una constant d'ordre 1 amb unitats $[k_i'] \equiv s^{-1}$.

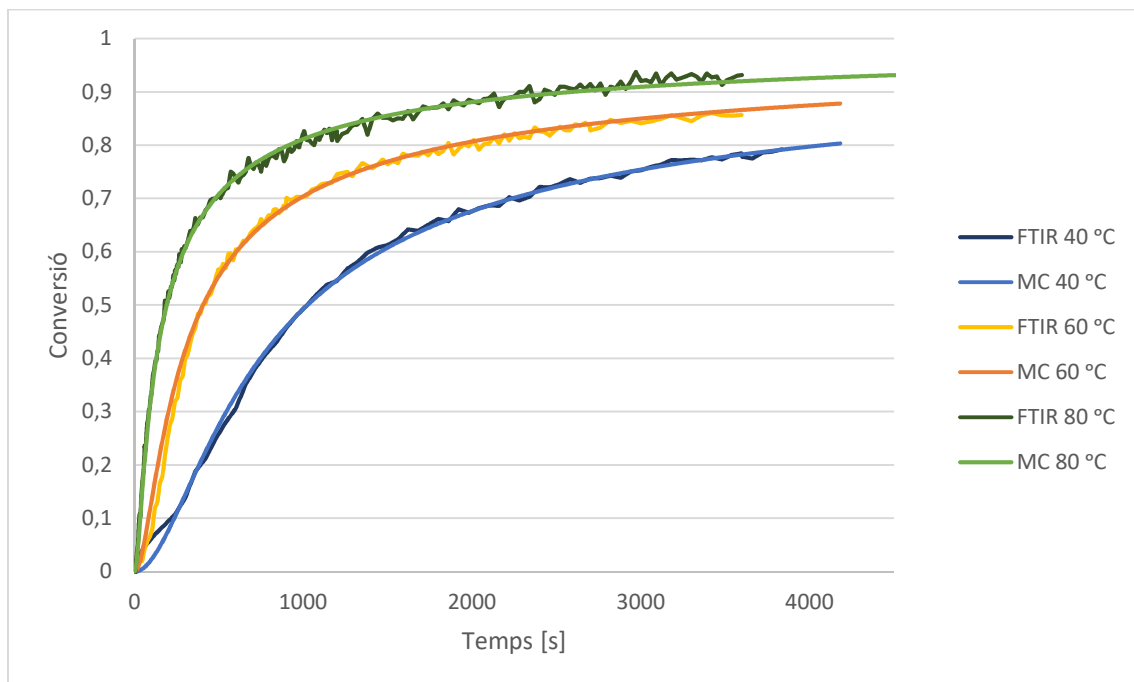
El model cinètic preveu la conversió d'acrilat cada 2 segons, $dt=2$. Aquesta predicció es realitza utilitzant els valors de velocitat de reacció obtingudes per a cada component en l'instant anterior, per tant la concentració normalitzada d'iniciador en l'instant t_n és igual a la concentració anterior i_{n-1} més l'increment de temps entre els dos instants multiplicat per la velocitat de reacció.

$$i_n = i_{n-1} + \frac{\partial i}{\partial t_{n-1}} \cdot (t_n - t_{n-1}) \quad (41)$$

Aquest mètode s'utilitza per predir les concentracions normalitzades d'iniciador (i), acrilat (a) i anió sofre (s) amb valors d'iniciació 0,017, 1 i 0 respectivament. La velocitat de reacció de cada component es calcula en cadascun dels instants segons les equacions de velocitat plantejades anteriorment normalitzades. De manera que s'obté la conversió de la reacció en cada instant de temps. Per poder comparar l'evolució del model amb les dades obtingudes al FTIR és necessari interpolar els valors experimentals. Per cada instant de temps determinat en el model es busca el valor de temps immediatament inferior obtingut experimentalment al qual s'anomena t_n i posteriorment s'interpol·la el valor de x en l'instant t entre t_n i t_{n+1} segons la fórmula següent.

$$x = x_n + \frac{x_{n+1} - x_n}{t_{n+1} - t_n} \cdot (t - t_n) \quad (42)$$

On t és el temps on el model està realitzant una predicció i x és el valor experimental interpolat, per tant, el valor objectiu del model en aquest instant de temps. Aplicant aquest mètode de modelització s'obté el model MC representat en el gràfic següent.



Gràfic 3: Comparació del model cinètic calculat amb les dades obtingudes mitjançant IR

El model cinètic plantejat presenta un error, equació (32), de les dades experimentals del FTIR inferior a 0,0073. El factor preexponencial i l'energia d'activació de les constants de velocitat normalitzades es presenten en la taula següent.

Taula 4: Logaritme neperià factor preexponencial i energia d'activació associades a les constants de velocitat normalitzades del sistema 100-0

Constants normalitzades	$\ln(k_o)$ [s^{-1}]	E [kJ/mol]
k_i'	18,68	63,5
k_p'	12,69	31,8
k_t'	11,37	26,9

Per determinar els paràmetres de les constants de velocitat genèriques del sistema es desfà la normalització aplicada anteriorment.

$$k_i = \frac{k_i'}{A_o} \quad k_p = \frac{k_p'}{A_o} \quad k_t = \frac{k_t'}{A_o} \quad (43)$$

De manera que només varia el valor del factor preexponencial de les constants. La següent taula recull els paràmetres de les constants de velocitat del sistema, el valor final de les quals dependrà únicament de la temperatura del sistema.

Taula 5: Logaritme neperià factor preexponencial i energia d'activació associades a les constants de velocitat del sistema 100-0

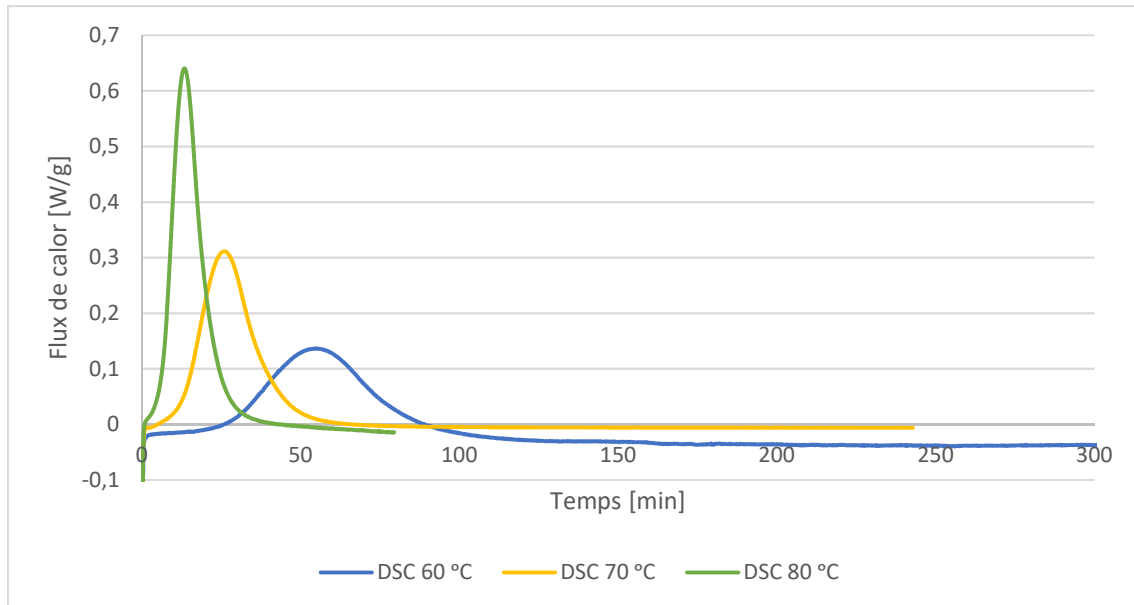
Constants	$\ln(k_o)$ [$M^{-1}s^{-1}$]	E [kJ/mol]
k_i	24,17	63,5
k_p	18,18	31,8
k_t	16,86	26,9

Observant els resultats obtinguts es pot comprovar que les energies d'activació de cadascuna de les etapes concorda amb el comportament de l'energia d'activació de tota la reacció determinada mitjançant l'anàlisi diferencial prèviament. Així, tal i com es veu al gràfic l'inici de la reacció varia considerablement en funció de la temperatura de reacció mentre que el pendent de les corbes a conversions més elevades és molt similar entre les tres experiències.

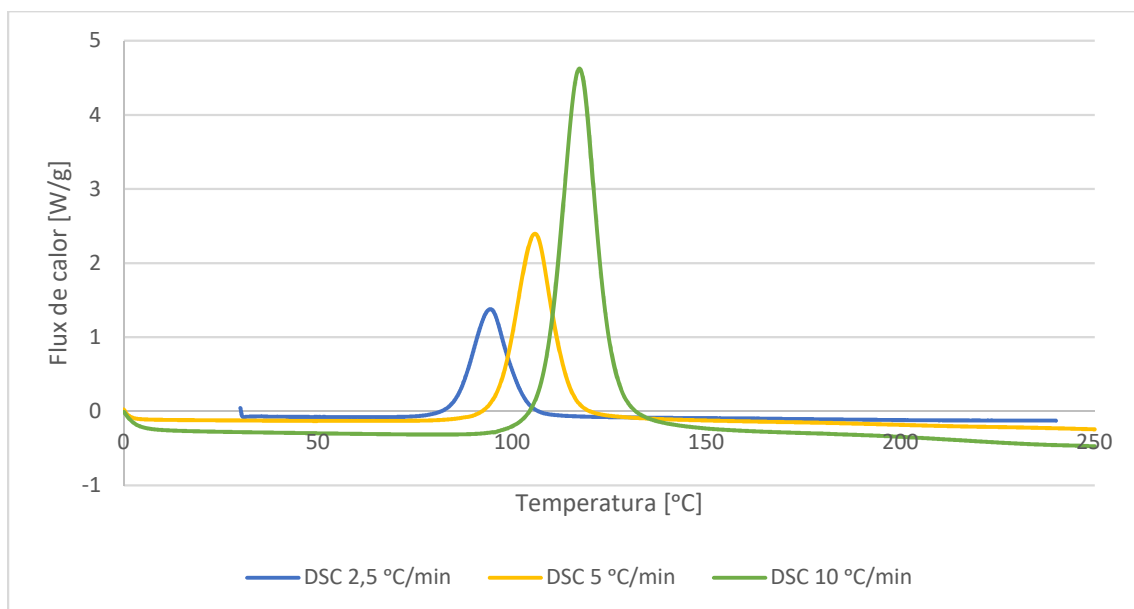
Per acabar, és necessari comentar que el model determinat encara que s'ajusta a les dades experimentals correctament no és totalment representatiu de la reacció. Per determinar el mecanisme de reacció és necessari ajustar el model a més experiències variant altres paràmetres com la relació entre els reactius, en aquest projecte només s'analitza el comportament de la reacció quan els components es troben en relació estequiomètrica, o la quantitat d'iniciador.

6.1.2 MODEL CINÈTIC REACCIÓ TIOL-EPÒXID

Es prossegueix amb l'estudi de l'equació estequiomètrica tiol-epòxid. Aquesta segona reacció és més lenta de manera que permet realitzar més tipus d'anàlisis. Per determinar el comportament de la reacció S4-E50 estequiomètrica amb 0,05phr DMAP s'analiza l'evolució de la reacció en tres experiències dinàmiques al calorímetre diferencial a β 2,5 °C/min, 5 °C/min i 10 °C/min; i tres experiències isotèrmiques a 60 °C, 70 °C i 80 °C també al calorímetre.



Gràfic 4: Flux de calor (dh/dt) mesurat durant el curat isotèrmic de la formulació 0-100 a diferents temperatures.



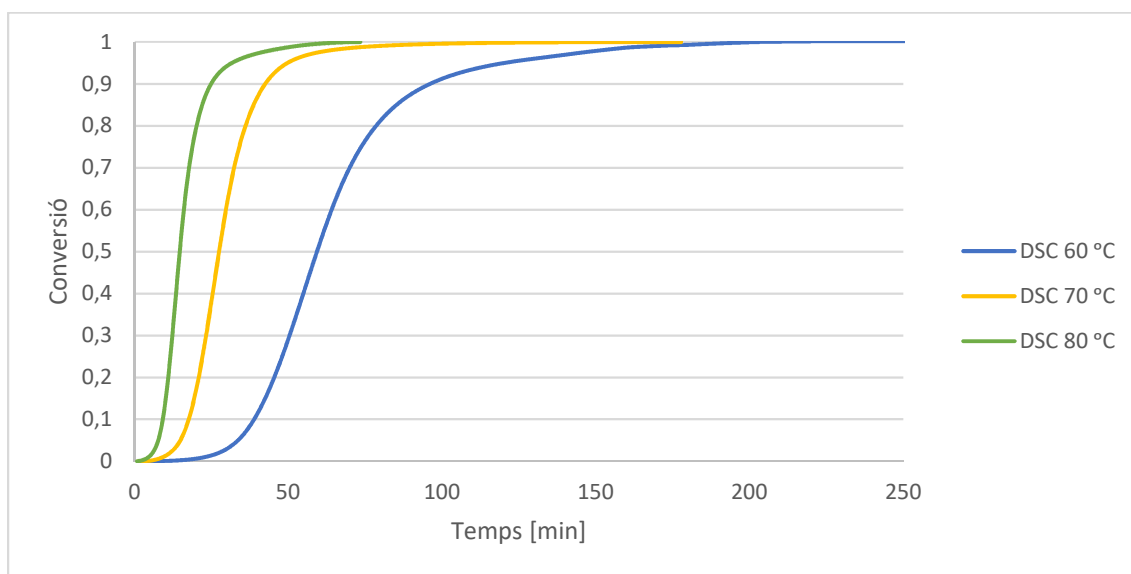
Gràfic 5: Flux de calor (dh/dt) mesurat durant el curat dinàmic de la formulació 0-100 a diferents velocitats d'escalfament.

La calor total emesa per grup equivalent d'epòxid, per a reaccions tiol-epoxi es troba entre 120 i 130 kJ/equivalent [36], per tant entre 398 i 431 J/g en el cas de E50. La taula següent recull la calor total de cadascuna de les experiències amb la formulació 0-100.

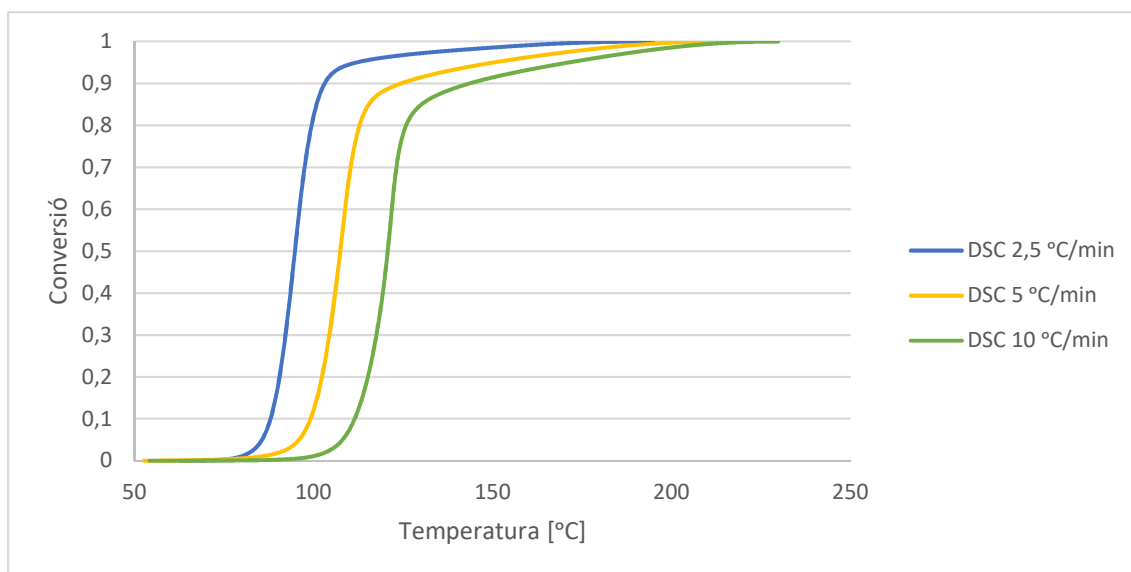
Taula 6: Dades calor corbes isotèrmiques i dinàmiques S4-E50

	Corbes isotèrmiques			Corbes dinàmiques		
	60 °C	70 °C	80 °C	2,5 °C/min	5 °C/min	10 °C/min
Calor total [J/g]	376,53	395,66	420,72	436,33	427,68	420,66

Es pot observar que totes les experiències es troben aproximadament entre els límits de calor indicats. Aquesta informació indica que els límits d'integració proposats són correctes i que la reacció tiol-epòxid és gairebé completa en les sis experiències. Tanmateix, és possible que les dades isotèrmiques a 60 i 70 °C donin valors inferiors degut a la vitrificació durant el curat, donant lloc a conversió incompleta [11]. Un cop analitzades les mostres mitjançant mètodes d'integració i càlcul de conversió explicats anteriorment s'obtenen les corbes de conversió.



Gràfic 6: Corbes de conversió isotèrmiques 0-100 obtingudes al DSC



Gràfic 7: Corbes de conversió dinàmiques 0-100 obtingudes al DSC

En primera instància es realitza un anàlisi isoconversional diferencial de tot el conjunt d'experiments, isotèrmics i dinàmics, el qual permet determinar l'energia d'activació isoconversional instantània de la reacció. Les dades de velocitat de reacció en cada instant de temps s'obtenen a partir de la primera derivada de la conversió realitzada amb el programa d'avaluació de dades experimentals StarE. La taula mostra els resultats obtinguts de l'ajust de la equació isoconversional diferencial, equació (6).

Taula 7: Paràmetres anàlisi isoconversional diferencial 0-100

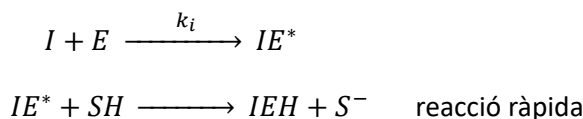
Conversió	E_x [kJ/mol]	$\ln(k_o \cdot f(x))$ [s ⁻¹]	r^2
0,05	60,4	16,84	0,9962
0,1	62,0	17,99	0,9989
0,15	62,7	18,52	0,9991
0,2	63,0	18,76	0,9992
0,25	62,9	18,85	0,9992
0,3	62,8	18,89	0,9992
0,35	62,7	18,88	0,9991
0,4	62,5	18,82	0,9990
0,45	62,2	18,74	0,9989
0,5	62,0	18,62	0,9986
0,55	61,7	18,45	0,9982
0,6	61,0	18,14	0,9976
0,65	59,9	17,63	0,9969
0,7	58,4	16,96	0,9955
0,75	55,5	15,75	0,9912
0,8	49,7	13,48	0,9710
0,85	36,0	8,36	0,8252
0,9	21,4	2,72	0,5423
0,95	19,5	0,90	0,7795

Els resultats d'energia d'activació trobats indiquen que existeix una disminució de l'energia d'activació aparent a les etapes finals del curat, encara que no podem assegurar aquest comportament degut a la inexactitud de l'ajust a conversions grans. L'energia d'activació al llarg de la major part de la reacció és de 60 kJ/mol indicant que la velocitat de la reacció depèn més de la temperatura que la reacció tiol-acrilat.

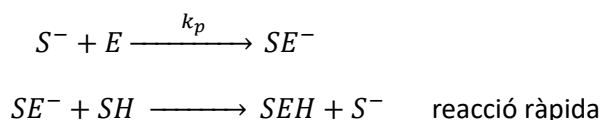
Per aquesta reacció també es planteja un model cinètic, suposant que totes les etapes del mecanisme de reacció són elementals i que les reaccions d'atac nucleòfil regeixen la velocitat de la reacció. Les etapes d'iniciació i propagació de la reacció estan compostes per dues reaccions, una de molt ràpida i una altra lenta tal i com succeïa al model anterior, en canvi, en aquest cas s'introdueix una reacció de regeneració de l'iniciador enlloc d'una reacció de terminació.

Les lletres indiquen els components *I* és l'iniciador, DMAP, *E* el component epòxid, E50, i *SH* el tiol, S4; la resta de components són els ions i productes resultants de les reaccions entre aquests tres components principals. Aquest model es basa en el mecanisme de reacció de la reacció *click* tiol-epòxid presentat en l'esquema 2.

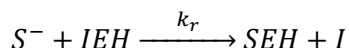
Iniciació



Propagació



Regeneració



Un cop plantejades les etapes elementals del mecanisme de reacció es pot determinar la velocitat de reacció de cadascun dels elements que participen en la reacció.

$$\frac{\partial I}{\partial t} = -k_i \cdot I \cdot E + k_r \cdot (S^-)^2 \quad (44)$$

$$\frac{\partial S^-}{\partial t} = k_i \cdot I \cdot E - k_r \cdot (S^-)^2 \quad (45)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} = -k_i \cdot I \cdot E - k_p \cdot S^- \cdot E \quad (46)$$

$$\frac{\partial SH_{total}}{\partial t} = -k_p \cdot S^- \cdot E - k_r \cdot (S^-)^2 \quad (47)$$

El comportament de la reacció indica que algunes reaccions poden ser autocatalítiques, ja que les espècies àcides o donadores de protons poden afeblir l'anell epòxid. Per aquest motiu les constants de velocitat d'iniciació i propagació es modelen segons.

$$k_i = k_{i,1} + k_{i,2} \cdot (SEH + IEH) = k_{i,1} + k_{i,2} \cdot (E_o - E) \quad (48)$$

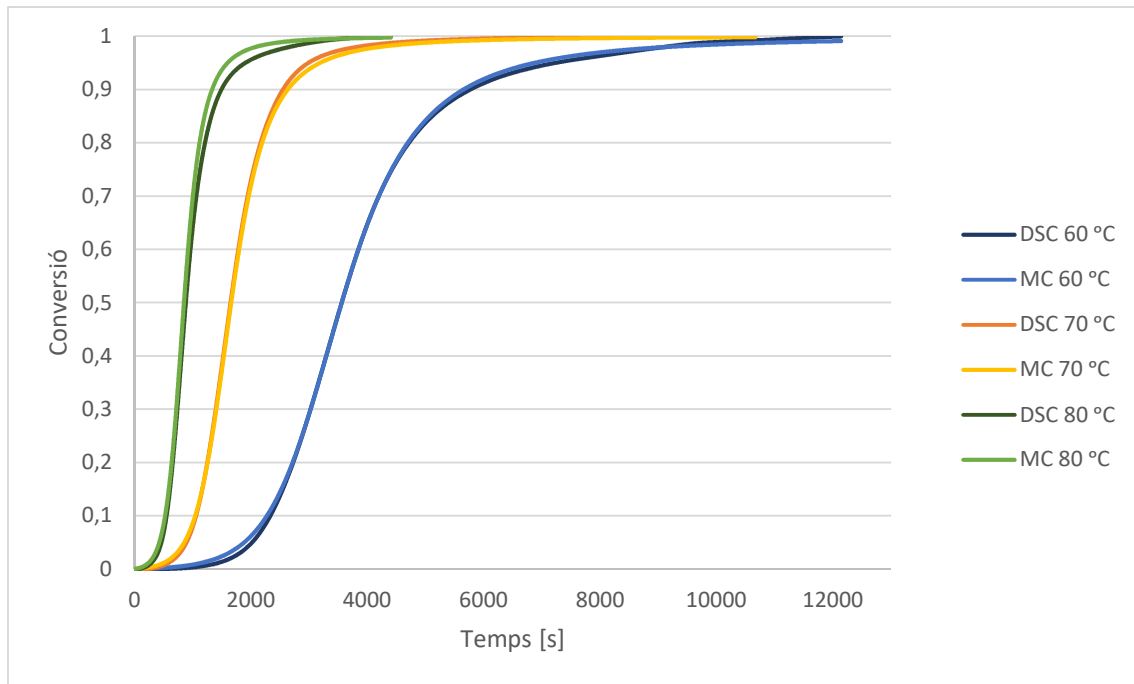
$$k_p = k_{p,2} \cdot (SEH + IEH) = k_{p,2} \cdot (E_o - E) \quad (49)$$

Modelant el problema amb taules Excel es determina el component preexponencial i l'energia d'activació dels quatre components de les constants de velocitat $k_{i,1}$, $k_{i,2}$, $k_{p,2}$ i k_r . El model s'ajusta a les tres corbes de conversió isotèrmiques i alhora a les tres corbes dinàmiques, de manera que es té en compte que segons la llei d'Arrhenius les constants de velocitat varien segons la temperatura a la que es troba cadascuna de les mostres.

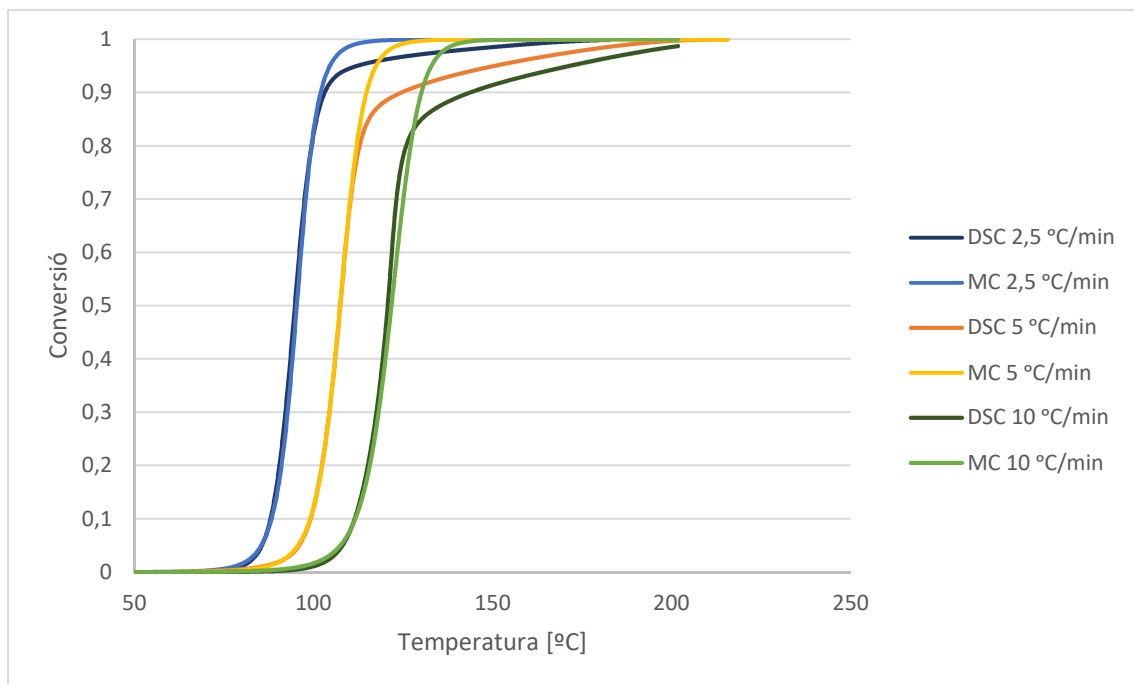
De nou, el modelatge del mecanisme de reacció es realitza amb les concentracions de reactius i productes normalitzades, ara en funció de la quantitat inicial d'equivalents d'epòxid presents

a la mostra. De manera que les constants de velocitat determinades en el model també estan afectades per la concentració inicial d'epòxid.

A més, amb l'objectiu d'evitar incongruències en el model cinètic el pas d'integració dt entre cadascun dels instants calculats s'adapta a la velocitat de reacció. Així el pas d'integració per la part del model de les corbes isotèrmiques i la corba dinàmica β 2,5 °C/min és $dt = 2s$, d'altra banda, el pas d'integració de la corba dinàmica β 5 °C/min és $dt = 1s$ i de la corba β 10 °C/min és $dt = 0,25s$.



Gràfic 8: Comparació model cinètic calculat amb les corbes de conversió isotèrmiques obtingudes al DSC



Gràfic 9: Comparació model cinètic calculat amb les corbes de conversió dinàmiques obtingudes al DSC

Encara que les corbes del model cinètic plantejat s'ajusten considerablement bé a les corbes dinàmiques per a conversions inferiors al 80%, error mig inferior al 0,005, es pot observar com a conversions majors el mecanisme de reacció canvia. Es creu que aquest desviament pot ser degut a la presència de reaccions de terminació de la reacció sense regeneració a temperatures elevades [34] i a la reacció tiol-epòxid activada tèrmicament a temperatures elevades [37], modificant el comportament del sistema i alentint la reacció a conversions superiors del 85%. La reacció tèrmica esmentada no afecta a les corbes de conversió isotèrmiques, ja que aquestes és duen a terme a temperatures inferiors.

A continuació es presenten el factor preexponencial i l'energia d'activació de les constants de velocitat normalitzades obtinguts considerant que el model plantejat és només vàlid per definir la velocitat de la reacció a baixes temperatures. Aquest model presenta un 0,008 d'error total, tenint en compte que les corbes dinàmiques només s'ajusten per conversions inferiors a 0,8.

Taula 8: Logaritme neperià factor preexponencial i energia d'activació associades a les constants de velocitat normalitzades del sistema 0-100

Constants normalitzades	$\ln(k_o)$ [s^{-1}]	E [kJ/mol]
$k_{i,1}'$	33,80	109,70
$k_{i,2}'$	27,23	112,68
$k_{p,2}'$	13,90	33,75
k_r'	11,42	23,08

Per determinar els paràmetres de les constants de velocitat genèriques del sistema es desfà la normalització aplicada anteriorment.

$$k_{i,1} = \frac{k_{i,1}'}{E_o} \quad k_{i,2} = \frac{k_{i,2}'}{E_o^2} \quad k_{p,2} = \frac{k_{p,2}'}{E_o^2} \quad k_r = \frac{k_r'}{E_o} \quad (50)$$

De manera que només varia el valor del factor preexponencial de les constants. La següent taula recull els paràmetres de les constants de velocitat del sistema, el valor final de les quals dependrà únicament de la temperatura del sistema.

Taula 9: Logaritme neperià factor preexponencial i energia d'activació associades a les constants de velocitat del sistema 0-100

Constants	$\ln(k_o)$ (a) [$M^{-1}s^{-1}$] o (b) [$M^{-2}s^{-1}$]	E [kJ/mol]
$k_{i,1}$	39,51 ^(a)	109,70
$k_{i,2}$	38,64 ^(b)	112,68
$k_{p,2}$	25,32 ^(b)	33,75
k_r	17,13 ^(a)	23,08

A diferencia del model de la reacció tiol-acrilat les energies d'activació de les constants de reacció no concorden exactament amb els valors d'energia instantània aparent obtingudes amb l'ajust isoconversional. S'ha de tenir en compte que algunes constants de velocitat són

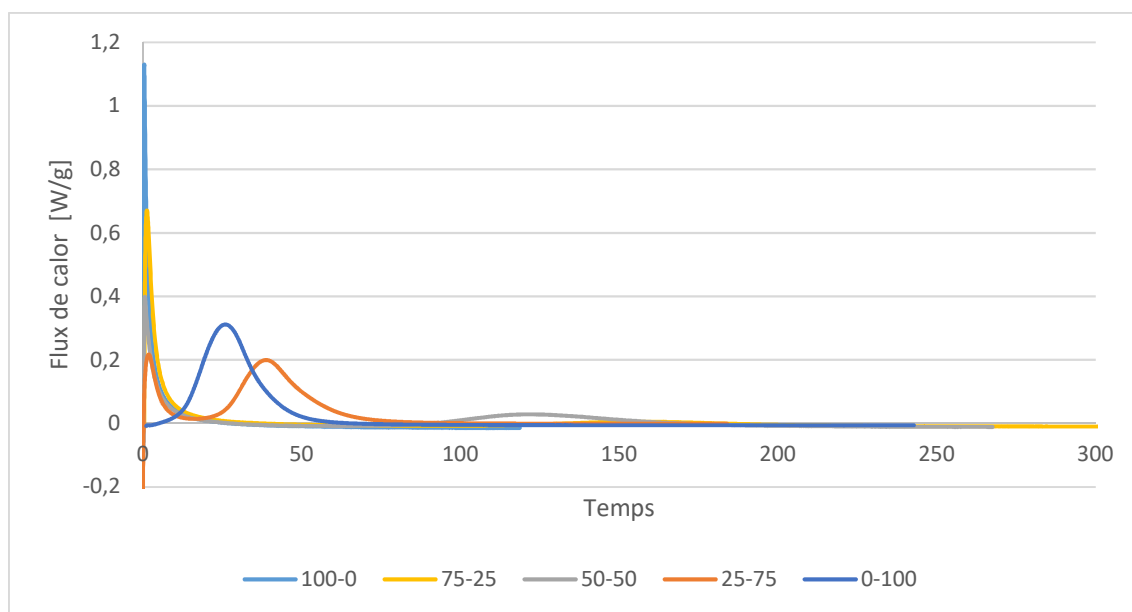
autocatalítiques, i per tant és difícil comparar la seva energia d'activació amb la d'un sistema d'una única reacció elemental com suposa l'anàlisi isoconversional. En ocasions, l'anàlisi isoconversional pot amagar un comportament cinètic més complex [38].

Anàlogament al comentat pel sistema S4-HDDA és necessari comentar que el model determinat no és totalment representatiu de la reacció. Per determinar el mecanisme de reacció seria necessari ajustar el model a més experiències variant altres paràmetres com la relació entre els reactius i proposar les reaccions tèrmiques que expliquessin el comportament de la reacció a temperatures altes.

6.1.3 CINÈTICA SISTEMA DUAL

Un cop estudiades cadascuna de les reaccions presents al sistema de forma independent es procedeix a l'anàlisi del sistema dual. En aquest anàlisi es compara el comportament del sistema amb diferents proporcions d'acrilat i epòxid, sempre en relació estequiomètrica amb la quantitat de tiol, i s'aprofundeix en l'estudi del comportament de la formulació 50% HDDA 50% E50. Amb l'objectiu de trobar una formulació amb una aplicació més amplia és important determinar la duració de l'estat intermedi entre les dues reaccions de curat, com més temps duri i més estable sigui la mostra en aquesta etapa més adient.

S'ha iniciat l'anàlisi estudiant el comportament isotèrmic de la reacció a 70 °C. Els següents gràfics presenten l'evolució del sistema al llarg del temps per les diferents proporcions d'acrilat i epòxid.



Gràfic 10: Flux de calor (dh/dt) reacció isotèrmica 70 °C formulacions 100-0, 75-25, 50-50, 25-75, i 0-100

El gràfic de flux de calor mostra una clara progressió en el temps de l'inici de la reacció tiol-epòxid. A major proporció d'epòxid la reacció S4-E50 s'inicia abans i és més ràpida, els pics de calor de reacció són més alts i estrets. D'altra banda, la reacció tiol-acrilat no sembla estar desplaçada en el temps en funció de la formulació estudiada, l'únic efecte és l'altura dels pics de flux de calor.

Per comprovar que el procediment experimental aplicat és correcte es comparen els valors de calor obtinguts amb la calor per grup equivalent recollida a la bibliografia. La calor de la reacció tiol-acrilat es troba entre 60 i 70 kJ/equivalent [29], [39] i la calor de les reaccions tiol-epòxid és de 120-130 kJ/equivalent [13]. La següent taula recull la calor teòrica per gram de mostra que aporta cadascuna de les etapes de la reacció, tenint en compte que s'utilitza HDDA com acrilat i E50 com epòxid i les proporcions de cada component en les diferents formulacions.

Taula 10: Calor teòrica reaccions tiol-acrilat, tiol-epòxid i reacció curat dual per les formulacions 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 i 0-100

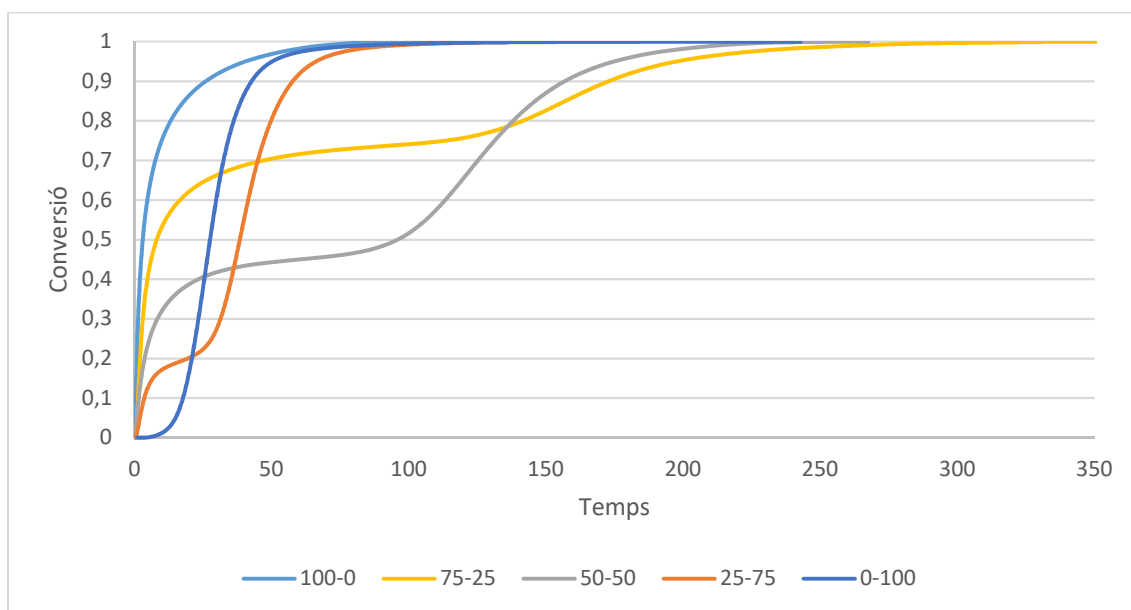
Calor teòrica	100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
S4-HDDA [J/g]	249 – 290	186 – 217	124 – 145	62 – 72	
S4-E50 [J/g]		100 – 108	199 – 216	300 – 323	398 – 431
Total [J/g]	249 – 290	286 – 325	323 – 361	361 – 396	398 – 431

Si es comparen aquest valors teòrics amb els obtinguts experimentalment en cadascuna de les experiències isotèrmiques a 70 °C, dades recollides a la Taula 11, es detecta una falta de calor en les formulacions 100-0, 75-25 i 50-50, probablement associada a la rapidesa de l'inici de la reacció S4-HDDA que dificulta la determinació d'una línia base experimental adequada per realitzar la integral de la calor alliberada.

Taula 11: Calor experimental per les formulacions 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 i 0-100

Calor experimental	100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
Total [J/g]	192,31	278,82	277,78	360,31	397,22

Amb aquestes dades de calor total i seguint el procediment explicat en apartats anteriors, es determina la corba de conversió al llarg del temps utilitzant StarE per cadascuna de les formulacions.



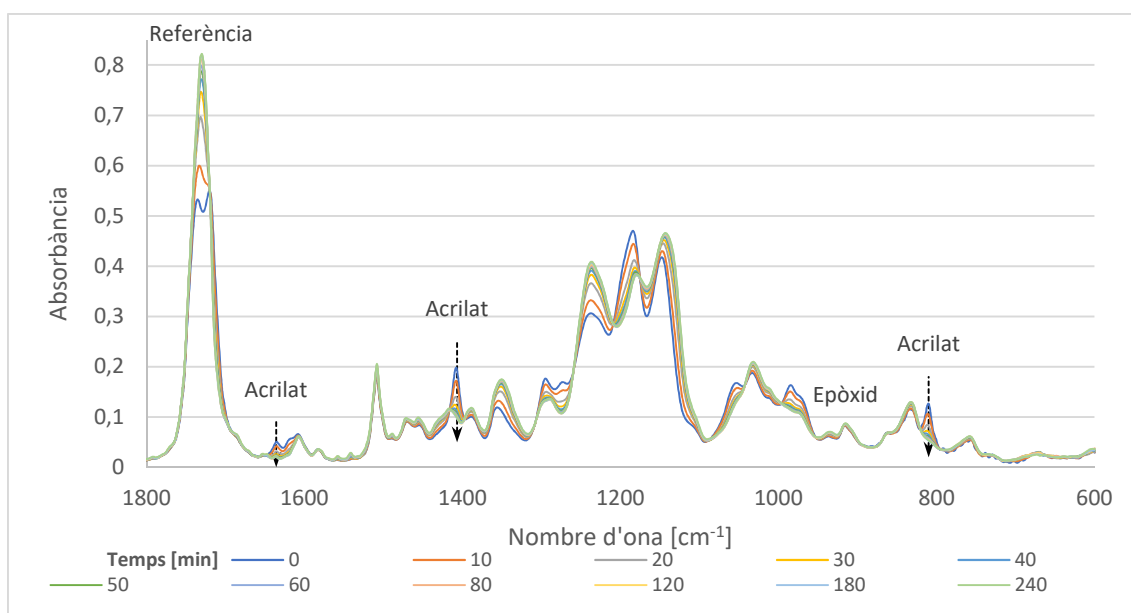
Gràfic 11: Graut de conversió reacció isotèrmica 70 °C formulacions 100-0, 75-25, 50-50, 25-75, i 0-100

En les corbes de conversió es possible observar una clara progressió en la finalització de la reacció S4-HDDA i l'inici de la reacció S4-E50, la qual coincideix amb el grau de proporció de cadascuna de les formulacions. A més, es possible observar una progressió en la inducció de l'inici de la reacció tiol-epòxid degut a la dilució dels grups epòxid [10]. L'efecte de la dilució és doble, ja que afecta a la iniciació i propagació, provocant un retard en la formació del producte de reacció autocatalític propi de la reacció tiol-epòxid. Tanmateix resulta curiós veure que la progressió en el temps de l'inici de la reacció tiol-epòxid no es compleix entre les formulacions 50-50 i 75-25, això pot ser degut a un error experimental o també a la dificultat d'avaluació del pic de calor de la reacció epòxid en la formulació 75-25 degut a la seva poca altura i gran amplada.

La formulació 50-50 sembla el sistema amb estat intermedi més estable, ja que la corba de conversió arriba a tenir pendent gairebé nul entre les dues etapes del curat dual. Per aquest motiu després de determinar el punt de gel de cadascuna de les formulacions s'estudia el sistema 50-50 amb major detall.

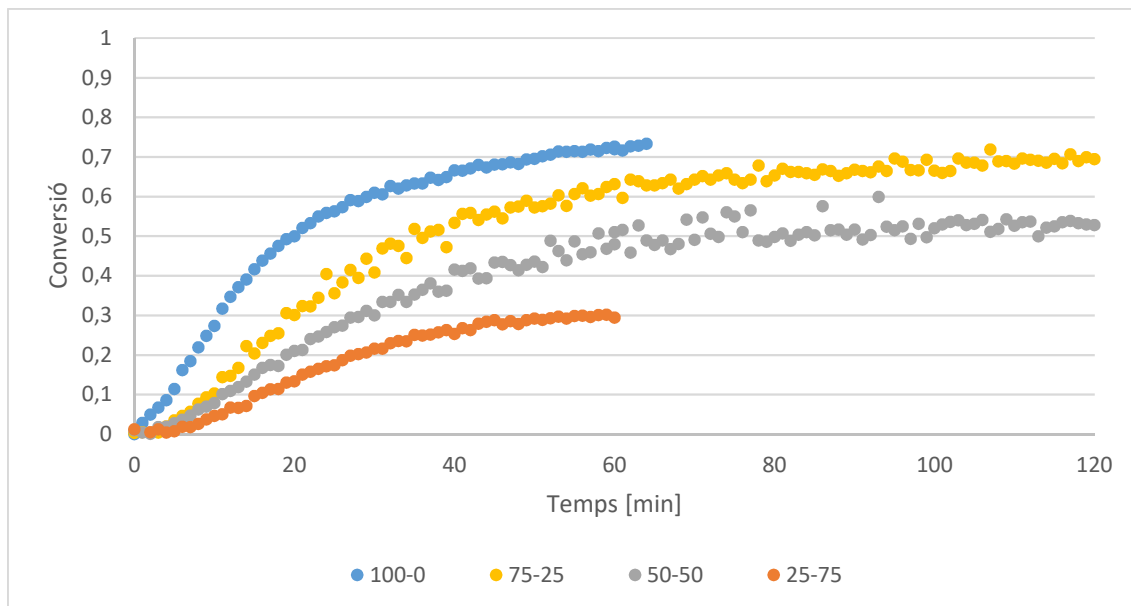
En l'anàlisi calorimètric la primera etapa del curat dual és difícil d'estudiar degut a la rapidesa de la reacció tiol-acrilat. Per aquest motiu s'ha analitzat la cinètica de la primera etapa mitjançant espectroscòpia infraroja a temperatura constant, 40 °C, de les formulacions 100-0, 75-25, 50-50 i 25-75.

El Gràfic 12 mostra els espectres captats durant els primers 240 minuts de la reacció de curat dual de la formulació 50-50. En aquest es veu com tots els pics característics del grup acrilat disminueixen fins desaparèixer (tenint en compte el solapament entre pics veïns). La senyal de referència al voltant de 1720 cm^{-1} evoluciona clarament des d'un doble pic inicial que indica la presència de grups ester de tiol i acrilat diferenciats, a un únic pic que indica que els enllaços ester son més semblants, transformació que també està relacionada amb la conversió de grups acrilats. A més, també s'observa com el pic característic dels anells epòxids a 915 cm^{-1} roman inalterat.



Gràfic 12: Espectres infrarojos de la formulació 50-50 durant la reacció de curat isotèrmica 40 °C

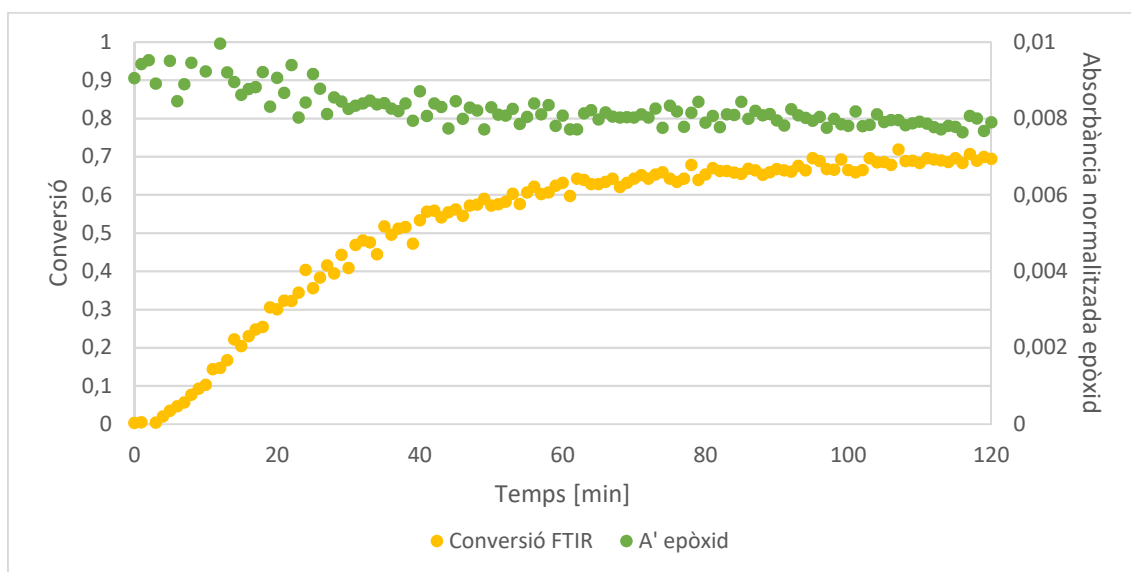
Es determina la conversió de la reacció mitjançant l'estudi del pic d'absorbància 810 cm^{-1} , seguint la metodologia de l'equació (24). Així, es calcula la conversió d'acrilat de les formulacions 100-0, 75-25, 50-50 i 25-75. Per poder comparar la conversió de totes les formulacions es transformen les dades de conversió d'acrilat a valors de conversió de tiol en funció de la proporció de grups reactius tiols i grups acrilat de cadascuna de les mostres.



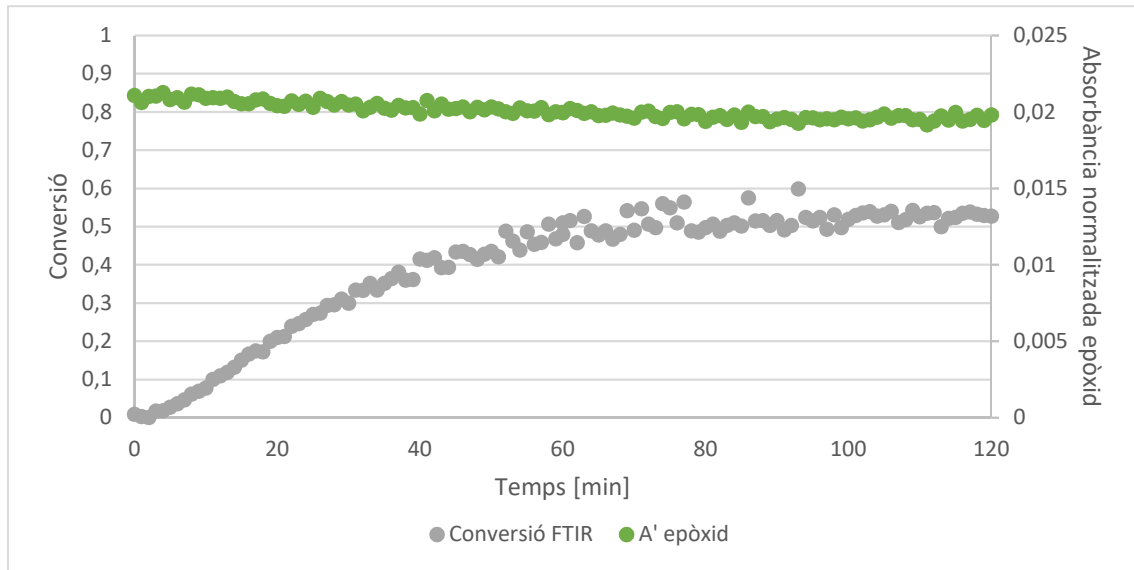
Gràfic 13: Conversió primera etapa reacció isotèrmica 40 °C formulacions 100-0, 75-25, 50-50 i 25-75

En el Gràfic 13 s'observa una clara progressió en l'evolució de la reacció tiol-acrilat. D'una banda, el final de la primera etapa coincideix amb la proporció de reactius en cada formulació. I d'altra, la iniciació de la reacció es retarda en les formulacions amb menor proporció d'acrilat.

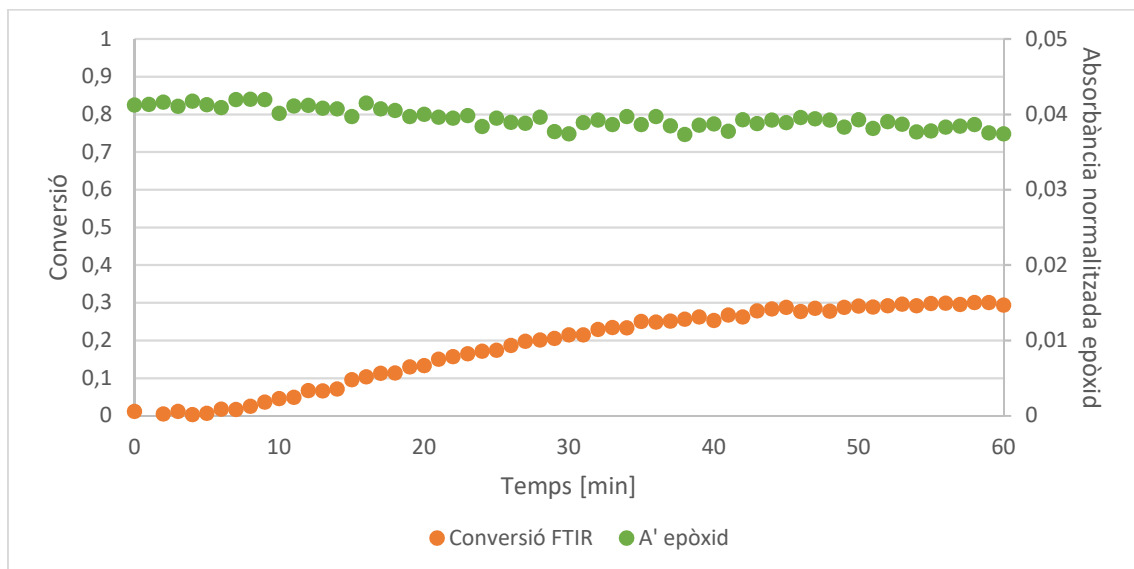
Amb l'objectiu de confirmar que durant la primera etapa únicament intervé la reacció d'entrecreuament tiol-acrilat es prossegueix amb l'anàlisi de l'absorbància normalitzada del pic característic de l'anell epòxid a 915 cm^{-1} de les formulacions 75-25, 50-50 i 25-75.



Gràfic 14: Comparació conversió curat i absorbància normalitzada grups epòxid (915 cm^{-1}) formulació 75-25



Gràfic 15: Comparació conversió curat i absorbància normalitzada grups epòxid (915 cm⁻¹) formulació 50-50



Gràfic 16: Comparació conversió curat i absorbància normalitzada grups epòxid (915 cm⁻¹) formulació 25-75

Els anteriors gràfics demostren que durant la primera etapa del curat dual el tiol únicament reacciona amb els grups acrilat, ja que tal i com s'observa l'absorbància normalitzada corresponent a l'anell epòxid es manté relativament constant i per tant els grups epòxid no contribueixen a la reacció de curat.

L'estudi cinètic del sistema de curat dual (formulacions 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 i 0-100) indica que efectivament les reaccions tiol-acrilat i tiol-epòxid es produeixen de forma seqüencial i sense solapament durant la polimerització.

6.1.4 DETERMINACIÓ PUNT DE GEL

La gelificació és una transició crítica dels polímers que es produeix quan una de les molècules creixents arriba a una massa tan gran que interconnecta totes les fronteres del sistema. Aquesta secció del projecte té com a objectiu determinar la conversió de la reacció a la qual el sistema gelifica per cadascuna de les formulacions 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 i 0-100.

L'estudi s'inicia suposant que la gelificació de la mostra succeeix durant la primera etapa del curat dual i es determina la $r_{crítica}$ amb l'equació de Flory-Stockmayer, equació (27). Definint el tiol, S4, com a component A i l'acrilat, HDDA, com a component B; de funcionalitat 4 i 2 respectivament.

$$r_{crítica} = (4 - 1) \cdot (2 - 1) = 3 \quad (51)$$

Per tant, les formulacions on la quantitat de tiol sigui superior a tres vegades la quantitat de grups reactius d'acrilat el sistema no gelifica durant la primera etapa. A continuació, es calcula la relació r per les composicions intermèdies estudiades segons les proporcions esmentades a la Taula 2 en l'apartat de preparació de mostres.

Taula 12: Relació grups reactius tiol i acrilat formulacions intermèdies

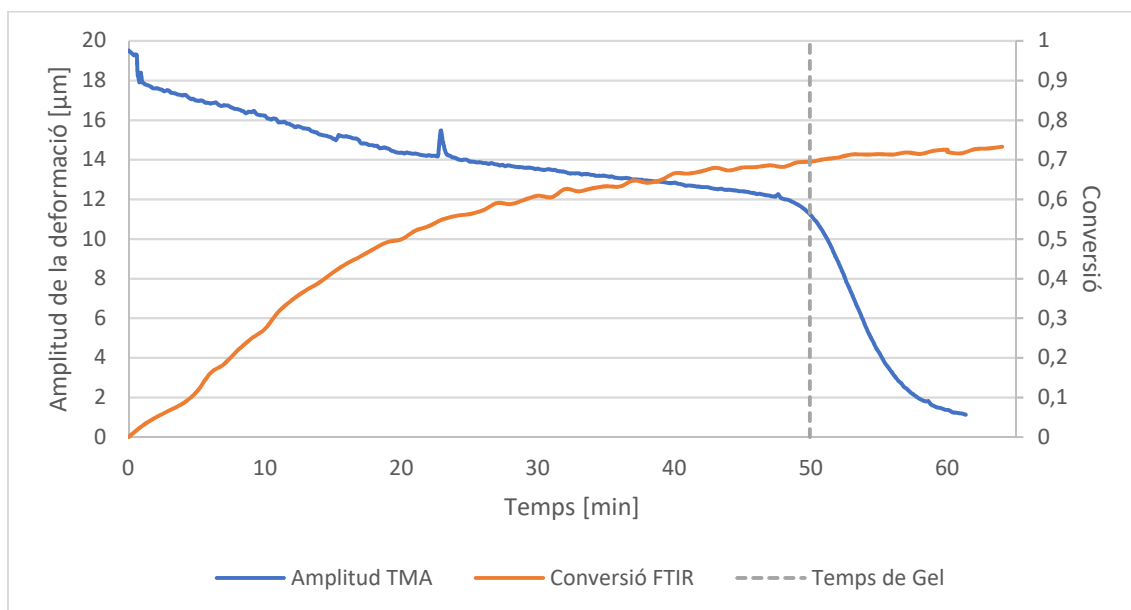
Formulacions	S4	HDDA	Grups Reactius S4	Grups reactius HDDA	r
75-25	0,5053	0,3511	0,0039	0,0031	1,2666
50-50	0,4789	0,2341	0,0037	0,0021	1,8003
25-75	0,4522	0,1170	0,0035	0,0010	3,4014

Com s'observa a la Taula 12, la relació de grups reactius tiol i acrilat en la formulació 25% HDDA 75% E50 és superior a 3 i per tant la gelificació del material no es produirà durant la reacció tiol-acrilat. De manera que es decideix determinar el punt de gelificació de les formulacions 100-0, 75-25 i 50-50 duent a terme una reacció isotèrmica a 40 °C paral·lelament al TMA i FTIR, s'utilitza el FTIR per seguir l'evolució de la primera etapa de la reacció ja que la reacció tiol-acrilat és massa ràpida per a poder-la integrar correctament mitjançant DSC. D'altra banda, per estudiar les formulacions 25-75 i 0-100 es realitza una reacció dinàmica a 2,5 °C/min paral·lelament al TMA i DSC, el tractament de dades obtingudes amb TMA en règim dinàmic és més complicat tanmateix es determina aquest procediment experimental amb l'objectiu de disminuir el temps i observar la reacció de curat dual totalment completa.

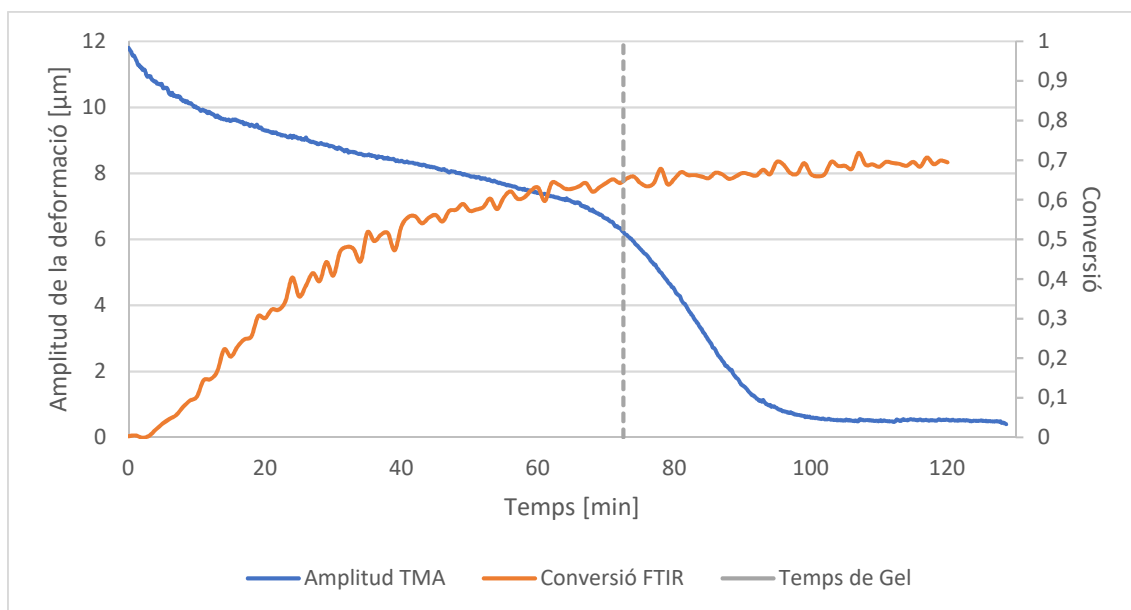
El punt de gel es troba en l'instant que la mostra augmenta la seva consistència mecànica. Aquest instant es determina mitjançant la corba de l'amplitud de la deformació obtinguda a partir de la resta de les envoltants de la senyal oscil·latòria resultant de l'experiència realitzada al TMA i creant tangents a la corba al voltant de la caiguda d'amplitud.

En el cas de les formulacions 100-0, 75-25 i 50-50 paral·lelament es duen a terme isoterms a 40 °C en el FTIR. En l'anàlisi d'espectres infrarojos es segueix l'evolució de la reacció mitjançant l'estudi del pic d'acrilat a 810 cm⁻¹, de manera que els resultats de conversió obtinguts fan únicament referència a l'evolució de la primera etapa de la reacció. Per transformar les corbes

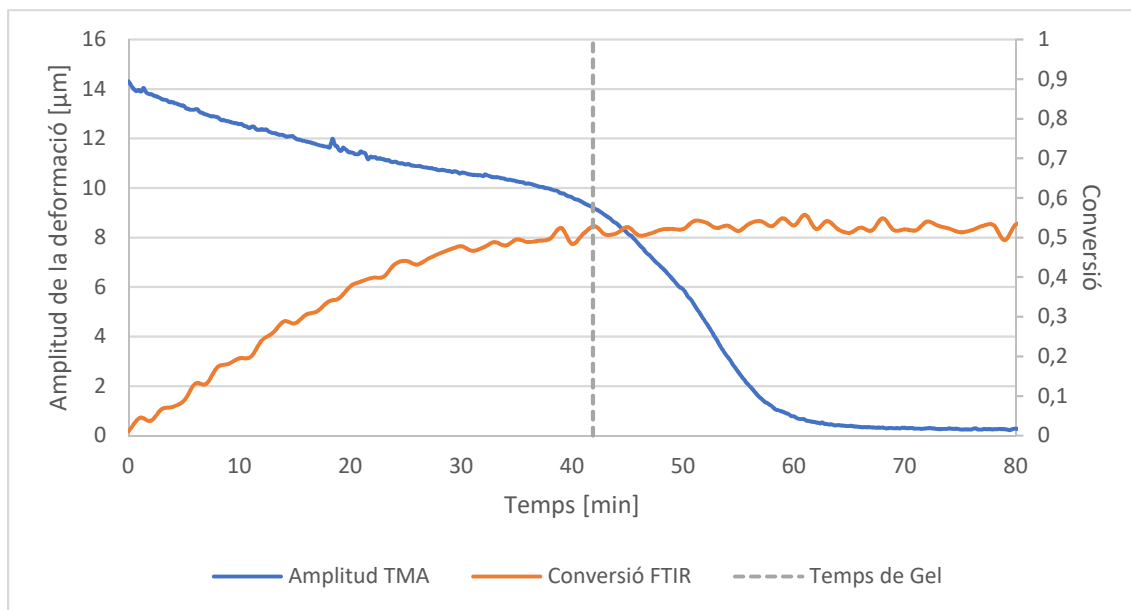
de conversió de la primera etapa en corbes de conversió de la reacció global es corregeixen els valors obtinguts dividint el grau de conversió de cada formulació entre la relació tiol i acrilat, r , corresponent. Comparant l'instant en el qual el sistema augmenta la consistència mecànica amb l'evolució de la reacció es determina el grau de conversió en el punt de gel.



Gràfic 17: Determinació punt de gel formulació 100-0



Gràfic 18: Determinació punt de gel formulació 75-25

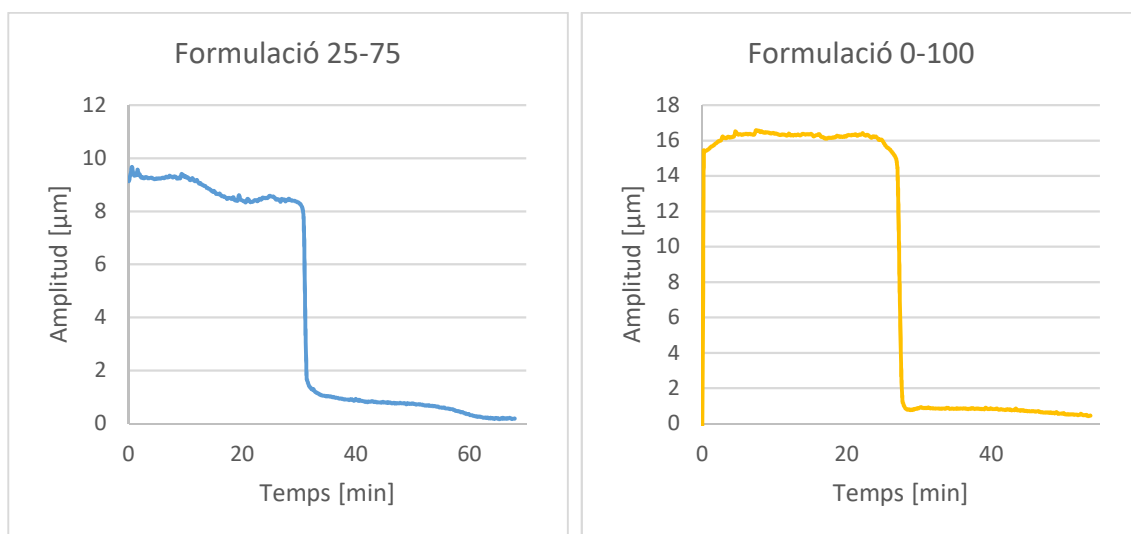


Gràfic 19: Determinació punt de gel formulació 50-50

Els gràfics anteriors, Gràfic 17 Gràfic 18 i Gràfic 19, mostren l'evolució de la deformabilitat i conversió de les formulacions 100-0, 75-25 i 50-50, i permeten determinar la conversió del punt de gel dels tres sistemes $x_{gel} = 0,7$, $x_{gel} = 0,65$ i $x_{gel} = 0,53$ respectivament.

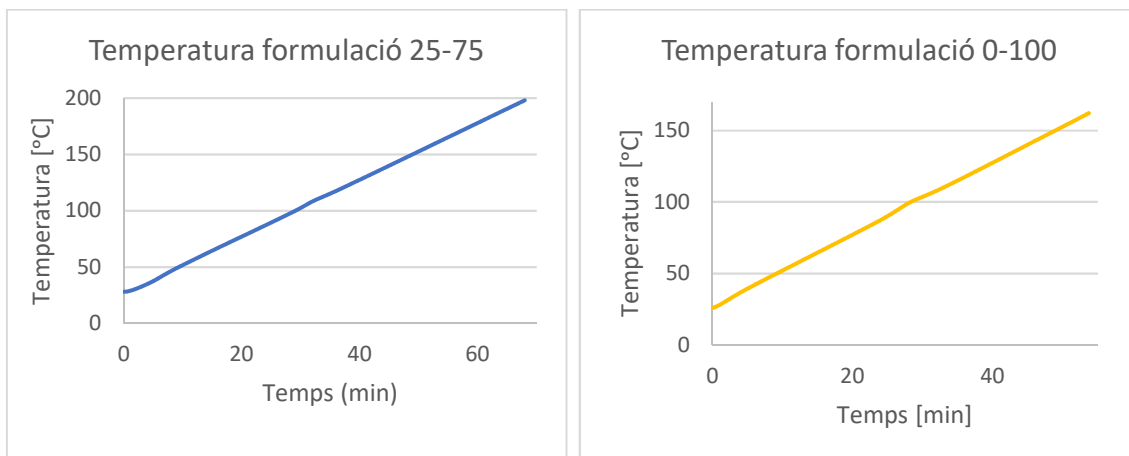
Es prossegueix amb l'estudi de la gelificació en reaccions en règim dinàmic. Les formulacions 25-75 i 0-100 s'analitzen en règim d'escalfament a 2,5 °C/min des de 30 °C fins 200 °C tant en el DSC com al TMA.

El gràfic de la amplitud de les oscil·lacions del TMA s'obté a partir del tractament de les corbes oscil·latòries tal i com s'ha explicat anteriorment. La instrumentació del equip TMA presenta més inèrcia tèrmica que els forns del calorímetre, motiu pel qual la temperatura real de la mostra difereix bastant de la temperatura marcada pel règim tèrmic d'escalfament dinàmic i pel qual s'ha decidit analitzar la corba dinàmica enfront el temps.



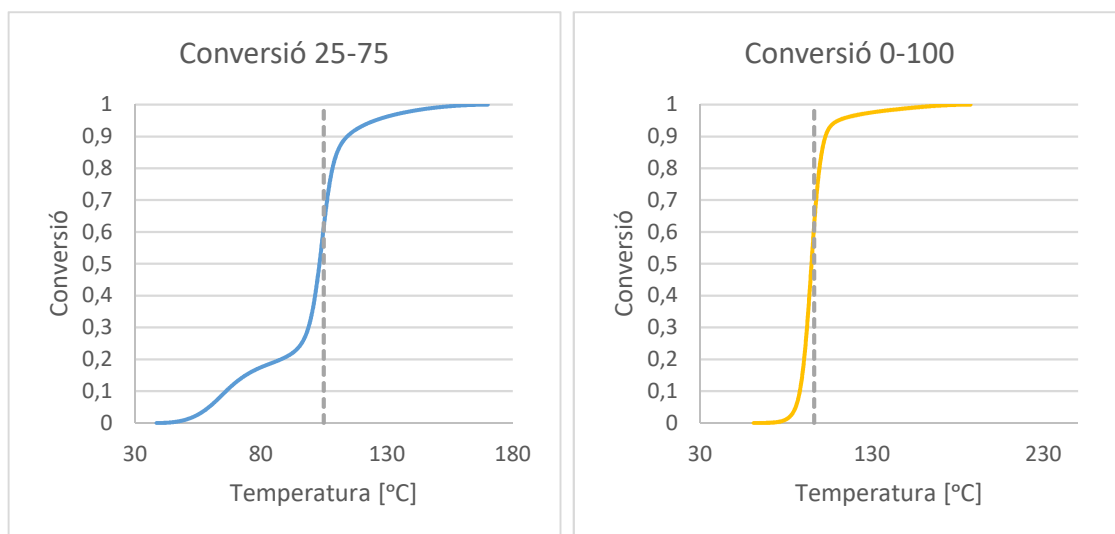
Gràfic 20: Amplitud oscil·lacions TMA formulacions 25-75 i 0-100

Es determina l'instant de temps al qual el material gelifica, $t_{gel} = 30,79$ min i $t_{gel} = 27,03$ min, de les formulacions 25-75 i 0-100 respectivament. Per determinar la temperatura de la mostra que correspon a t_{gel} es recopilen les dades de temperatura de les mostres en funció del temps que registra el TMA.



Gràfic 21: Temperatura mostra TMA formulacions 25-75 i 0-100

Per tant, la gelificació del sistema 25-75 en règim dinàmic $2,5$ °C/min succeeix a $t_{gel} = 30,79$ min i $T_{gel} = 104,9$ °C i la gelificació de la formulació 0-100 a $t_{gel} = 27,03$ min i $T_{gel} = 96,3$ °C. Es determina la conversió del punt de gel a partir les dades de flux de calor obtingudes al DSC que permeten calcular el grau de conversió de la reacció en funció de la temperatura.



Gràfic 22: Corba conversió reacció dinàmica $2,5$ °C/min formulacions 25-75 i 0-100

Interpolant la temperatura del punt de gel en la corba de conversió del sistema es determina el grau de conversió del punt de gel per les formulacions 25-75 i 0-100, $x_{gel} = 0,61$ i $x_{gel} = 0,62$ respectivament. En la formulació 25-75 la conversió 0,62 correspon a la segona etapa de curat del sistema, de manera que queda confirmada la predicció realitzada amb $r_{critica}$ al inici de l'estudi de la gelificació. La següent taula recull el grau de conversió recull el grau de conversió experimental del punt de gel obtingut per les cinc formulacions estudiades.

Taula 13: Grau conversió punt de gel formulacions 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 i 0-100. La conversió és de ^a grups tiol (global) o bé ^b calorimètrica (equivalent a grups tiol en el cas de la formulació 0-100)

Formulació	100-0^a	75-25^a	50-50^a	25-75^b	0-100^b
Conversió gelificació	0,70	0,65	0,52	0,61	0,62

Finalment, es compara el grau de conversió del punt de gel de les formulacions que gelifiquen durant la primera etapa del curat dual amb la conversió d'acrilat teòrica calculada segons l'equació (26), utilitzant les dades recollides a la Taula 12. D'altra banda, per a que els resultats siguin comparables és necessari indicar el grau de conversió experimental respecte l'acrilat.

La següent taula, Taula 14, mostra el grau de conversió de HDDA teòrica i obtinguda experimentalment de les formulacions 100-0, 75-25 i 50-50

Taula 14: Grau de conversió HDDA punt de gel teòric i experimental formulacions 100-0, 75-25 i 50-50

Formulacions	100-0	75-25	50-50
Conversió HDDA gelificació teòrica	0,58	0,65	0,77
Conversió HDDA gelificació experimental	0,70	0,82	0,95

L'equació de Flory-Stockmayer assumeix que la reacció es regeix amb un mecanisme de policondensació ideal. Existeixen casos documentats en els quals s'ha verificat que les reaccions d'addició de Michael a acrilats segueixen un comportament aproximadament ideal, com l'addició Michael d'acetoacetats, però en general s'observen desviacions de la idealitat en forma de retard de la gelificació en les reaccions aza-Michael [5] i tiol-Michael [31] a acrilats, tal i com succeeix en les formulacions estudiades. Entre els factors més importants que causen aquestes desviacions es troba la formació de cicles intramoleculars que endarrereixen el creixement de l'estructura del polímer durant el curat. Aquest fenomen també s'ha observat en formulacions tiol-epòxid [40].

Tanmateix, ambdues conversions segueixen la mateixa progressió, el grau de conversió de HDDA augmenta aproximadament el 10% entre formulacions sent el sistema amb menor quantitat d'acrilat el que assoleix el punt de gel a major conversió.

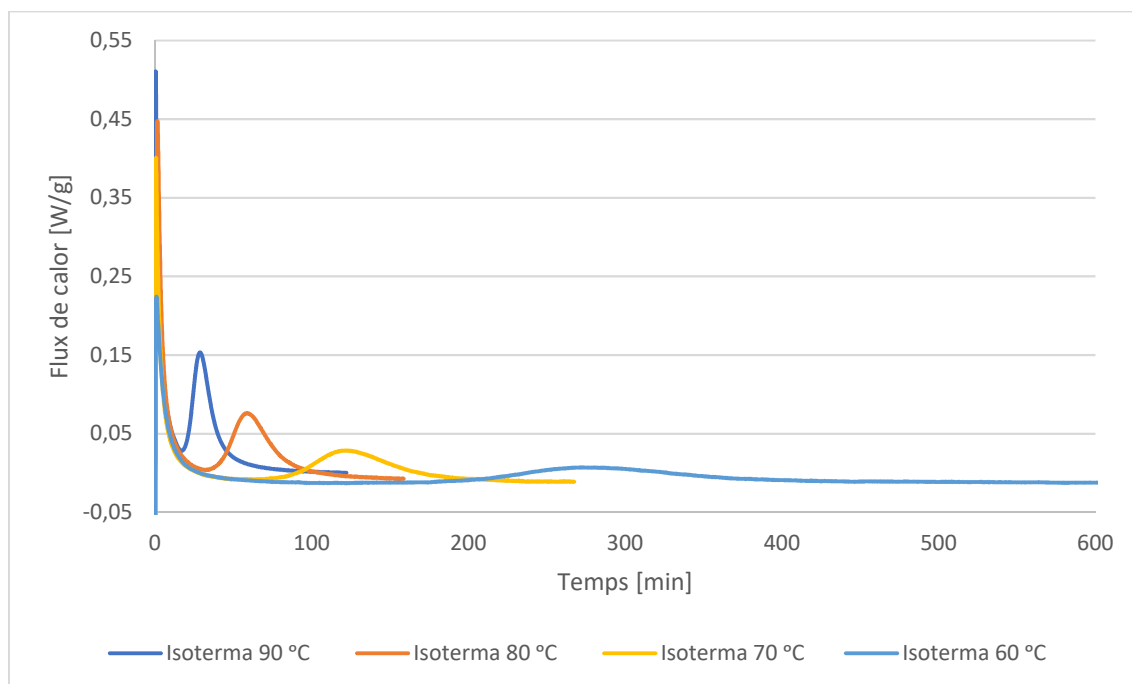
També es possible comparar el punt de gel del sistema epòxid pur amb la conversió teòrica de gelificació obtinguda segons la relació de Flory-Stockmayer. Primer, es calcula aproximadament la funcionalitat promig de la mescla E50 utilitzant l'equació (28) tenint en compte que les funcionalitats del E3 i la DGEBA són 3 i 2 respectivament, així la funcionalitat de E50 té un valor de 2,44. A continuació, es determina la conversió d'epòxid a la gelificació teòrica 0,48, la qual és inferior al valor experimental determinat de 0,62 (en la formulació 0-100 la conversió global és equivalent a la conversió dels grups epòxid). Per tant, la reacció tiol-epòxid està subjecte a les mateixes no-idealitats que la reacció tiol-acrilat, tal i com cabia esperar [40].

6.1.5 ANÀLISI FORMULACIÓ 50-50

Amb l'objectiu d'analitzar amb major profunditat la formulació 50% HDDA 50% E50 s'han dut a terme diferents procediments experimentals.

6.1.5.1 ESTUDI DEL CURAT TÈRMIC

En primer lloc s'ha realitzat un anàlisi isotèrmic de la reacció per la formulació 50-50, estudiant el comportament experimental del sistema en quatre experiències realitzades a 60 °C, 70 °C, 80 °C i 90 °C en el calorímetre diferencial.



Gràfic 23: Flux de calor (dh/dt) reaccions isotèrmiques de la formulació 50-50

Les corbes de flux de calor obtingudes presenten una clara progressió del pic de calor de la reacció epòxid-tiol, en canvi, és més difícil detectar la diferència entre les corbes durant la primera reacció del curat dual. A causa de la elevada temperatura de curat en la isoterma de 90 °C la reacció acrilat-tiol ocorre molt ràpid i es perden dades sobre l'inici de la reacció.

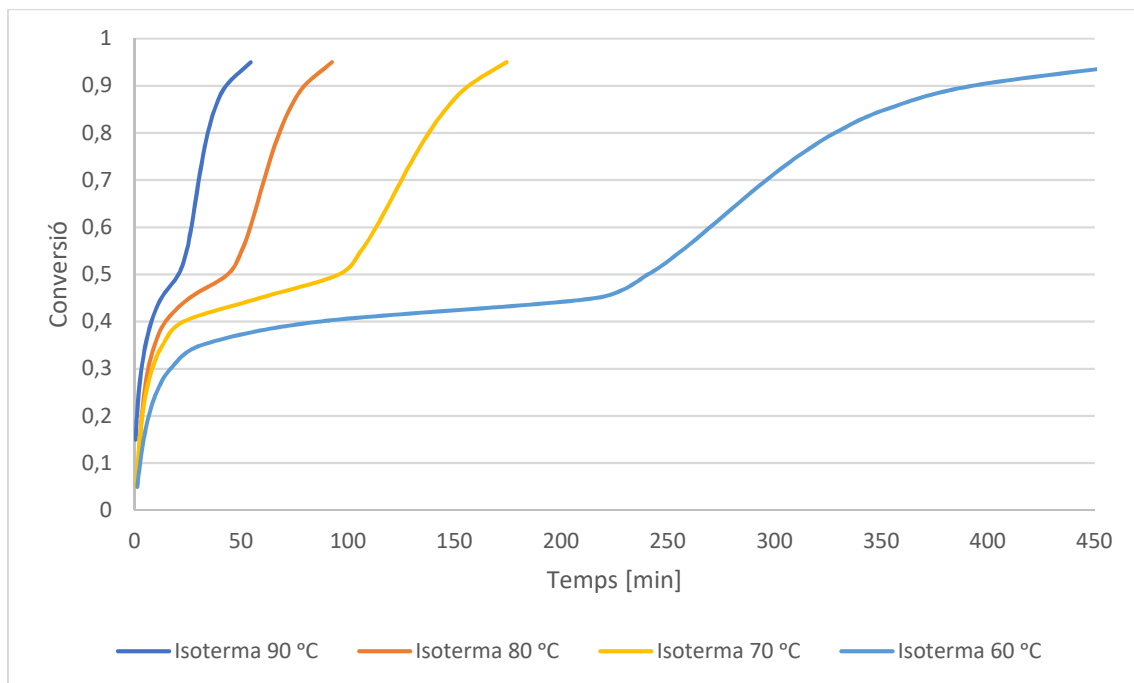
La calor normalitzada per gram de mostra de la formulació 50-50, tal i com es recull a la Taula 10, es troba entre 124-145 J/g per la reacció tiol-acrilat, entre 199-216 J/g per la reacció S4-E50 i per tant el calor total emesa durant el curat dual està entre 323 i 361 J/g. La següent taula recull els calors de reacció obtinguts en les quatre experiències isotèrmiques realitzades.

Taula 15: Calor experimental experiències isotèrmiques 90 °C, 80 °C, 70 °C i 60 °C formulació 50-50

Calor experimental	Isoterma 90 °C	Isoterma 80 °C	Isoterma 70 °C	Isoterma 60 °C
Total [J/g]	277,37	316,96	278,32	342,84
S4-E50 [J/g]	171	165	150	200

Les experiència que concorden amb les dades teòriques de calor alliberada per grup equivalent son les isoterms de 80 °C i 60 °C. En el resta de mostres encara que la quantitat de calor alliberada determinada amb els límits d'integració proposats no es troba dins dels límits teòrics la proporció de calor alliberada en la segona etapa del curat dual respecte a la calor total és la que cap esperar en la formulació 50-50, al voltant del 60%, per tant es considera que la falta de calor es deguda a la línia d'integració proposada i que la reacció de curat és completa. La menor calor del procés tiol-epòxid també pot ser deguda solapament de les dues reaccions a temperatures altes, que fa que la calor aparent alliberada en el segon procés sigui, aparentment, inferior. Aquest és un fenomen que cal esperar tenint en compte que l'energia d'activació aparent de la reacció tiol-epòxid és més gran que la de la tiol-acrilat.

A continuació, s'obtenen les corbes de conversió de la reacció a partir de les dades calorimètriques, tenint en compte que la calor es proporcional al grau de conversió de la reacció, equació (17). El següent gràfic presenta les corbes de conversió isotèrmiques obtingudes mitjançant DSC.



Gràfic 24: Corbes de conversió isotèrmiques formulació 50-50

Un cop determinat el grau de conversió en funció del temps es realitza un anàlisi isoconversional integral de la reacció, equació (10), de manera que es determina l'energia d'activació aparent per cadascuna de les conversions estudiades i el terme independent $\ln\left(\frac{g(x)}{k_0}\right)$. Es decideix aplicar el mètode d'anàlisi integral degut a la pèrdua de dades inicials de la reacció tiol-acrilat, la qual afecta a la fiabilitat dels valors de velocitat de conversió.

Taula 16: Paràmetres ajust isoconversional isotèrmic formulació 50-50

Conversió	E_x [kJ/mol]	$\ln \left(\frac{g(x)}{k_0} \right)$ [min ⁻¹]	r^2
0,15	64,35	-21,62	0,7759
0,2	54,69	-17,79	0,8751
0,25	51,24	-16,16	0,9400
0,3	52,03	-16,00	0,9709
0,35	58,08	-17,62	0,9756
0,4	77,05	-23,56	0,9512
0,45	94,48	-28,87	0,9856
0,5	82,15	-24,20	0,9994
0,55	78,51	-22,82	0,9994
0,6	77,36	-22,35	0,9994
0,65	76,74	-22,08	0,9994
0,7	76,28	-21,87	0,9993
0,75	75,84	-21,67	0,9991
0,8	75,32	-21,43	0,9988
0,85	74,66	-21,13	0,9980
0,9	73,77	-20,72	0,9950
0,95	72,14	-19,98	0,9837

Les dades obtingudes per les conversions inicials són les que més difereixen de la linealitat això pot ser degut a les limitacions de mesura de la instrumentació i la rapidesa a la que ocorre la reacció tiol-acrilat a temperatures elevades. D'altra banda, l'energia d'activació aparent augmenta al llarg del procés, fet que ens indica que la reacció es duu a terme en varies etapes, amb un canvi clar al voltant de la conversió calorimètrica de 0,45, d'acord amb les corbes integrals mostrades al Gràfic 24.

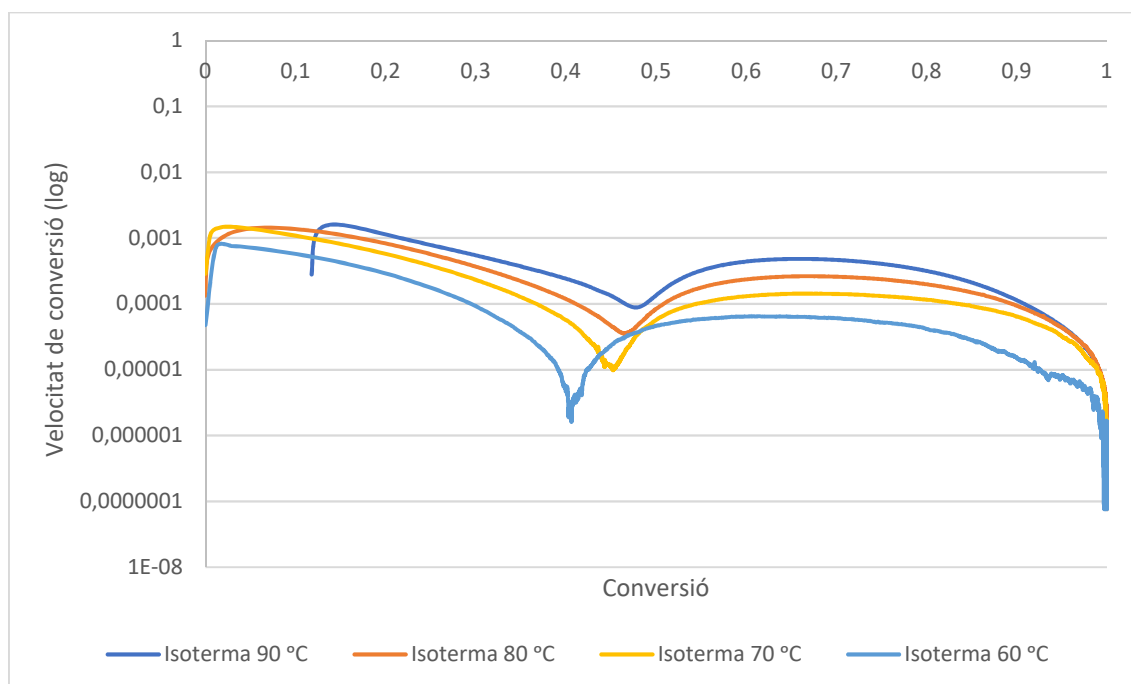
Corbes de conversió isotèrmiques a temperatures diferents poden ser simulades amb els paràmetres obtinguts. Els millors resultats de la simulació s'obtenen en calcular corbes de conversió a temperatures dins del rang d'estudi, en aquest cas entre 60 °C i 90 °C. L'error d'extrapolació comés en determinar corbes de conversió a temperatures fora del rang d'estudi és més important en sistemes on la energia d'activació aparent varia al llarg de la reacció. Tanmateix, de cara a les possibles aplicacions del sistema 50-50 interessa estimar l'estabilitat de l'estat intermedi durant l'emmagatzematge de les mostres a 40 °C, 5 °C i -18 °C, aquestes temperatures corresponen a l'ambient, una nevera i un congelador respectivament. Es determina l'estabilitat de la mostra com el temps necessari per passar d'un grau de conversió de 0,42 a 0,44. La taula següent recull l'estabilitat del intermedi de la formulació 50-50 tenint en compte que els resultats obtinguts son purament orientatius.

Taula 17: Estimació estabilitat formulació 50-50 a 40 °C, 5 °C i -18 °C

Temperatura [°C]	$\Delta t_{0,42-0,44}$ [h]
40	5,3
5	531
-18	21771

L'estabilitat de la formulació 50-50 sembla molt bona, de manera que aproximadament es disposa d'aproximadament 5 hores a 40 °C abans de que s'iniciï la segona etapa del curat dual. En una nevera l'emmagatzematge seria possible durant 22 dies i, en principi, en el congelador durant més d'un any. Encara que els resultats estiguin afectats pels errors acumulatius propis dels anàlisis isoconversionals integrals l'ordre de magnitud dels resultats es considera correcte.

A continuació, es vol avaluar la separació entre les dues etapes del curat dual. La separació és major quan menor és la velocitat de reacció entre les dues reaccions, la velocitat sigui més propera a zero. D'acord amb l'anàlisi individual de les reaccions tiol-acrilat i tiol-epòxid, amb energies d'activació clarament diferenciades, cal esperar que la separació sigui millor a temperatures baixes. Amb l'objectiu de detectar a quina temperatura la separació d'etapes és més evident es comparen les corbes de velocitat de reacció en les quatre isoterms.



Gràfic 25: Velocitat de conversió isotèrmiques 50-50

En el Gràfic 25, és possible observar que les corbes de velocitat disminueixen per conversions entre 0,4 i 0,5 en funció de la temperatura a la qual es realitza l'experiència isotèrmica, teòricament el grau de conversió on la reacció s'atura hauria de ser igual per totes les experiències independentment de la temperatura ja que està regit per la proporció de reactius inicials. D'altra banda, es pot veure que la separació entre etapes és major a menor temperatura de reacció isoterma.

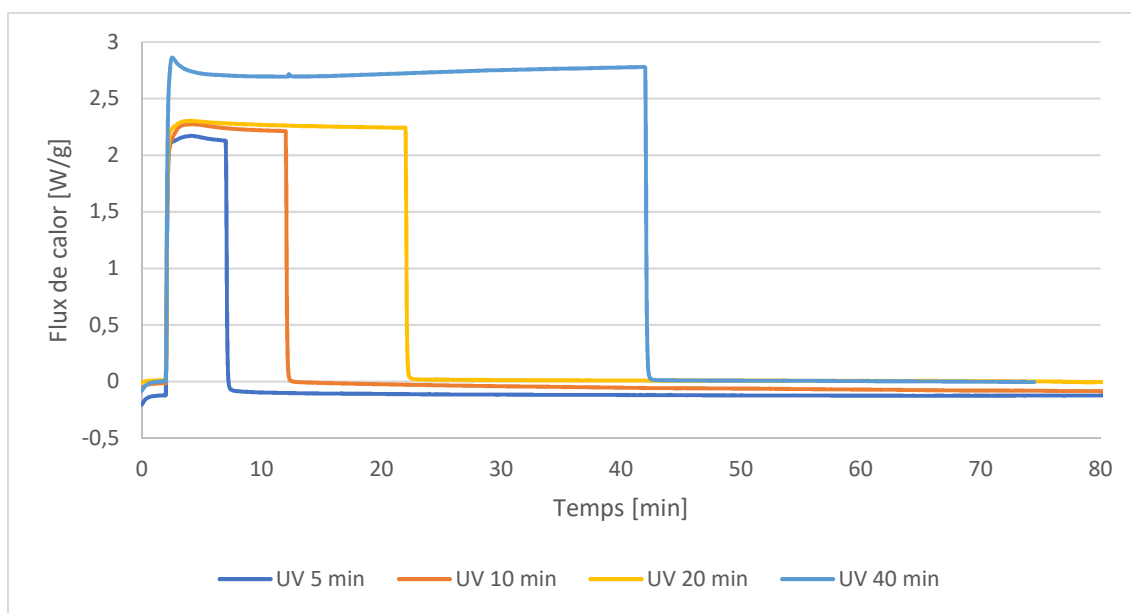
També es detecta que la velocitat de la primera reacció de curat dual, acrilat-tiol, està menys afectada per l'efecte de la temperatura ja que els pics de velocitat obtinguts no segueixen un creixement progressiu. En canvi, si que s'observa que la velocitat de la reacció epòxid-tiol depèn totalment de la temperatura a la que es duu a terme la reacció en condicions isotèrmiques augmentant de forma progressiva la velocitat màxima de conversió a mesura que s'eleva la temperatura de l'experiència.

6.1.5.2 ESTUDI DEL CURAT AMB FOTOINICIADOR

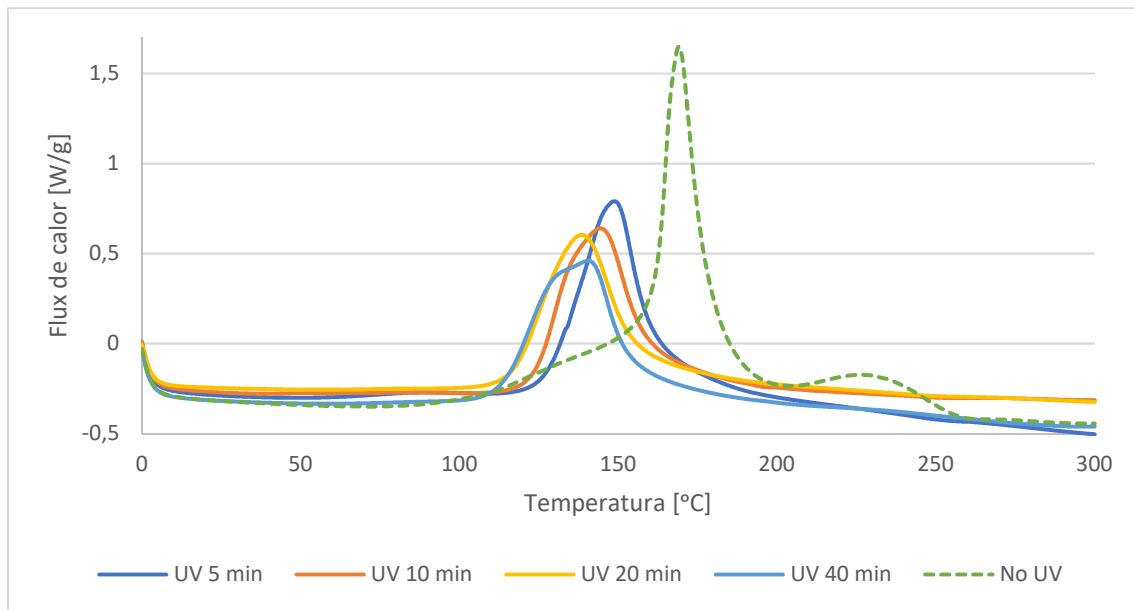
Amb l'objectiu de contemplar el comportament del sistema en un major rang d'aplicacions es decideix estudiar el comportament de la formulació 50-50 amb una base fotolatent, enlloc de la base DMAP.

Abans de definir la metodologia experimental de l'anàlisi cinètic es realitzen les corbes de flux de calor a règim dinàmic 10 °C/min de diferents mostres irradiades durant 5, 10, 20 i 40 minuts a 40 °C i que reposen durant 75, 70, 60 i 40 minuts a 40 °C. A més, es duu a terme la corba dinàmica del sistema 50-50 amb base fotolatent sense irradiar. Per valorar quantitativament el menor temps d'irradiació possible i establir quins temps d'irradiació estudiar.

Els següents gràfics, Gràfic 26 i Gràfic 27, presenten el flux de calor de les dues etapes a les que es sotmet cadascuna de les mostres. En el Gràfic 26 es pot observar l'augment de flux de calor generat per la irradiació de les mostres i com aquesta irradiació inicia la reacció de curat.



Gràfic 26: Flux de calor (dh/dt) isoterms 40 °C mostres formulació 50-50 irradiades 5, 10, 20 i 40 minuts

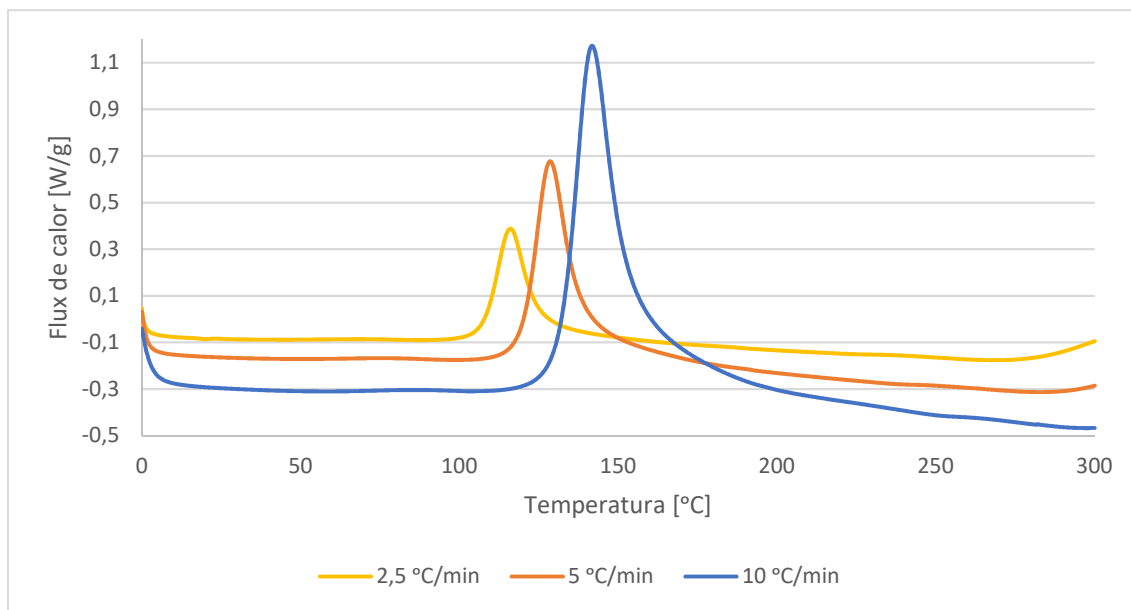


Gràfic 27: Flux de calor (dh/dt) en règim dinàmic mostres formulació 50-50 irradiades 5, 10, 20 i 40 minuts a 40 °C

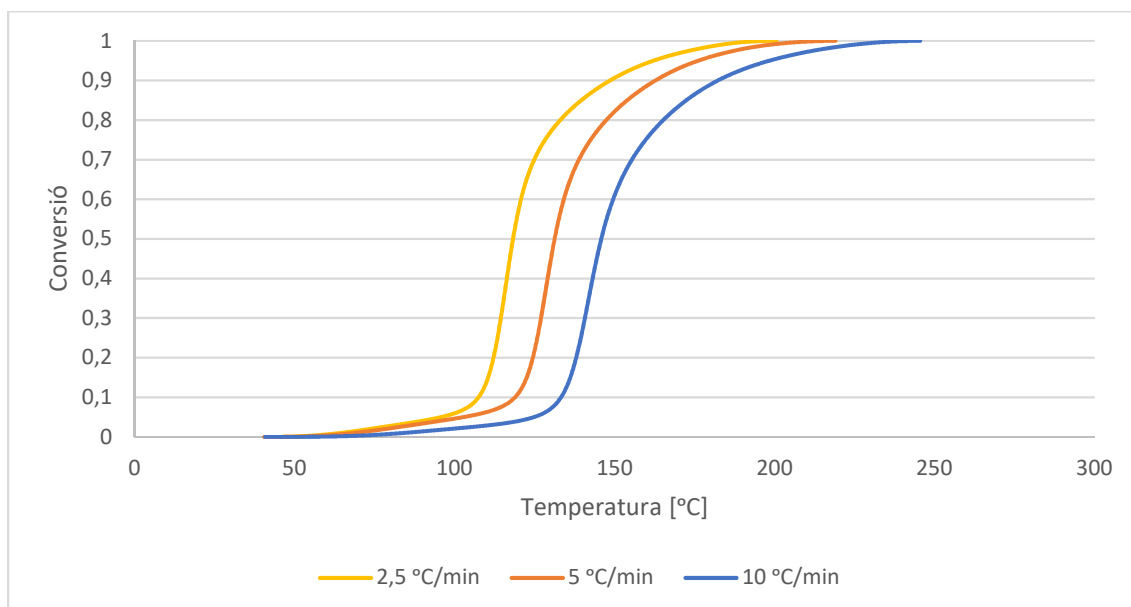
Les corbes dinàmiques presenten una clara progressió en funció del temps que cadascuna de les mostres ha sigut irradiada, de manera que a major temps d'irradiació UV menor és la temperatura a la que s'inicia la reacció. En el sistema sense irradiació, la descomposició tèrmica de la base fotolantent [17] permet l'alliberament de la base i per tant l'activació de les dues reaccions. Tanmateix, el comportament és aparentment més complex ja que a temperatures altes la selectivitat entre les dues reaccions no és prou bona, i és possible que s'iniciïn altres processos tèrmics.

Es decideix analitzar la cinètica del sistema 50-50 en dos règims d'irradiació. El primer consisteix en irradiar dos minuts les mostres a 40 °C, amb el calorímetre DSC821, i seguidament deixar reposar el sistema a 40 °C durant 78 minuts, mentre en el segon s'irradien les mostres a 40 °C durant 20 min i reposen una hora a 40 °C. S'aplica cadascun dels procediments a tres mostres que seguidament s'analitzen en règim dinàmic, cadascuna a velocitat d'escalfament diferent 2,5 °C/min, 5 °C/min i 10 °C/min.

A continuació es presenten les dades experimentals obtingudes al calorímetre i el grau de conversió de les corbes de reacció dinàmiques de les mostres irradiades durant 2 minuts i les mostres irradiades durant 20 minuts.

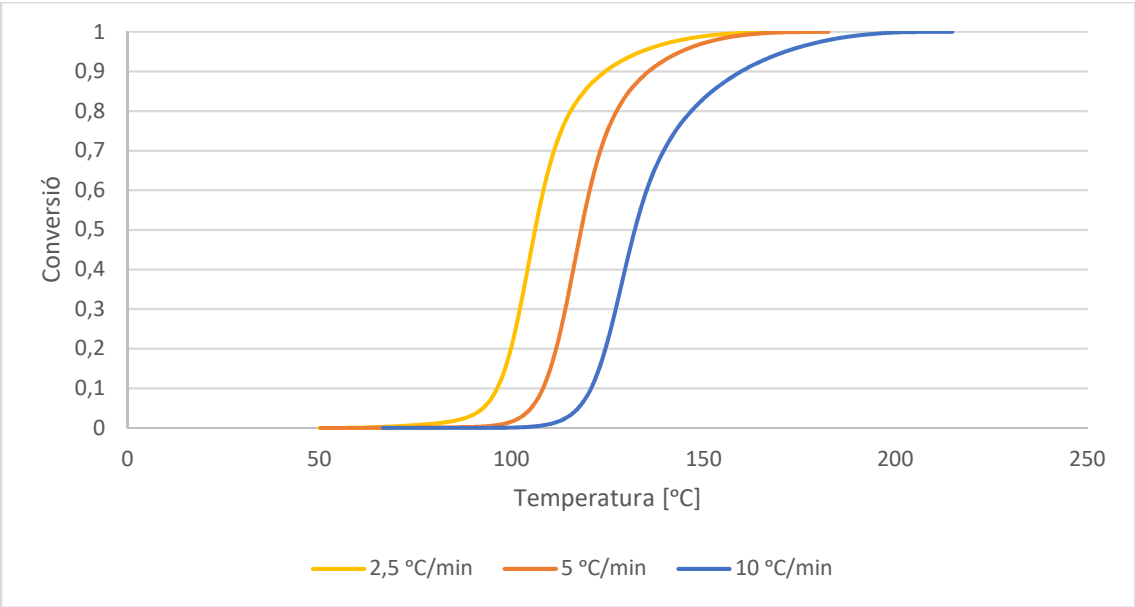
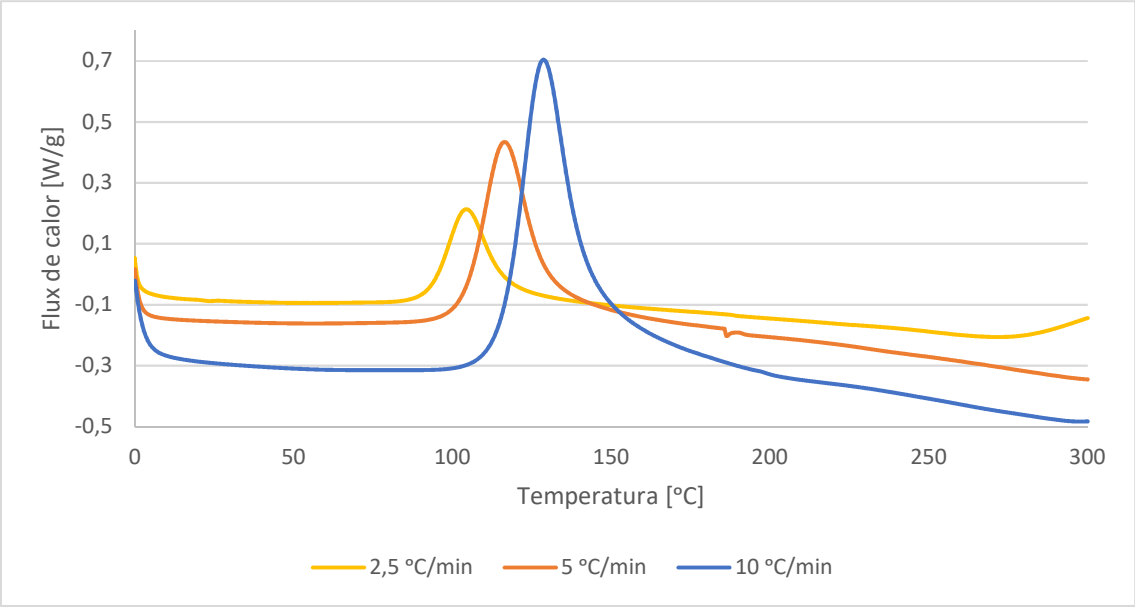


Gràfic 28: Flux de calor (dh/dt) en règim dinàmic mostres formulació 50-50 irradiades durant 2 minuts a 40 °C



Gràfic 29: Corbes grau de conversió mostres formulació 50-50 irradiades durant 2 minuts a 40 °C

La calor total normalitzada alliberada durant el procediment experimental dinàmic, àrea sota la corba de flux de calor, és aproximadament igual per les tres mostres analitzades 242 J/g i probablement recull els calors de reacció del final de la reacció tiol-acrilat i total de la reacció tiol-epòxid. D'altra banda, la diferencia d'alçada dels pics de reacció S4-E50 és únicament deguda a la diferencia de velocitat de reacció entre les mostres.



Les mostres irradiades durant 20 minuts a 40 °C presenten una calor de 175 J/g aprox. en les tres mostres. La Taula 18 recull la calor i la temperatura a la que es troba el pic de flux de calor.

Taula 18: Dades corbes dinàmiques flux de calor mostres formulació 50-50 irradiades

	Irradiació 2 minuts			Irradiació 20 minuts		
	2,5 °C/min	5 °C/min	10 °C/min	2,5 °C/min	5 °C/min	10 °C/min
Calor [J/g]	243,55	240,64	242,89	182,07	172,7	172,68
Temperatura pic [°C]	116,04	128,58	141,67	104,42	116,42	128,67

Comparant les dades experimentals de calor juntament amb la forma de les corbes de conversió, Gràfic 29 i Gràfic 31, es pot confirmar que a les mostres irradiades durant 2 minuts encara queda acrilat sense reaccionar després de la isoterma a 40 °C durant un total de 80 minuts, mentre que amb 20 minuts possiblement s'hagi iniciat, lleugerament, la reacció tiol-epòxid durant la irradiació. Aquest fet, a més a més, justifica perquè les mostres irradiades 20 minuts reaccionen a temperatures inferiors que les mostres irradiades durant 2 minuts en totes les experiències dinàmiques.

D'altra banda, s'analitza el comportament cinètic de les mostres utilitzant mètodes isoconversionals integrals, de manera que es determina l'energia d'activació isoconversional de la reacció. En la següent taula mostra els resultats de obtinguts de l'ajust isoconversional de les tres corbes dinàmiques irradiades durant 2 minuts

Taula 19: Paràmetres anàlisi isoconversional integral dinàmic mostres formulació 50-50 irradiades durant 2 minuts a 40 °C

Conversió	E_x [kJ/mol]	$\ln\left(\frac{k_o R}{g(x)E}\right)$	r^2
0,05	47,91	5,04	0,9296
0,1	61,85	8,64	0,9972
0,15	63,79	9,03	0,9997
0,2	64,02	8,99	0,9999
0,25	63,91	8,88	0,9999
0,3	63,66	8,74	0,9999
0,35	63,33	8,58	0,9999
0,4	62,83	8,37	0,9999
0,45	62,16	8,11	0,9998
0,5	61,30	7,79	0,9997
0,55	60,23	7,39	0,9994
0,6	58,99	6,92	0,9992
0,65	57,79	6,44	0,9988
0,7	57,00	6,03	0,9982
0,75	56,98	5,79	0,9972
0,8	57,62	5,68	0,9955
0,85	58,16	5,45	0,9922
0,9	57,05	4,63	0,9852
0,95	54,66	3,27	0,9816

L'energia d'activació aparent inicial és considerablement inferior ja que modela el final de la reacció acrilat. D'altra banda, la segona etapa de la reacció del curat dual presenta una energia d'activació isoconversional inicial de 60 kJ/mol que disminueix al llarg de la reacció. El valor és

molt constant i semblant al curat de la formulació tiol-epòxid pura, Taula 7, de manera que els resultats són coherents amb el fet que el procés principal sigui la reacció tiol-epòxid.

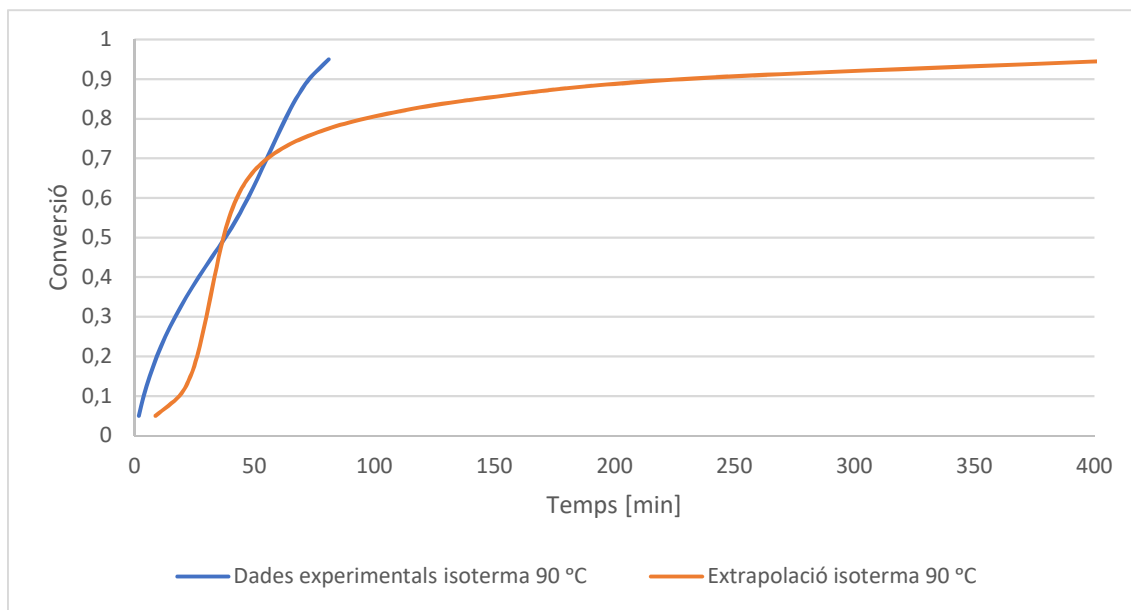
El mateix anàlisi es duu a terme sobre les dades experimentals de les mostres irradiades durant 20 minuts, els paràmetres d'ajust obtinguts es presenten en la següent taula.

Taula 20: Paràmetres anàlisi isoconversional integral dinàmic mostres formulació 50-50 irradiades durant 20 minuts a 40 °C

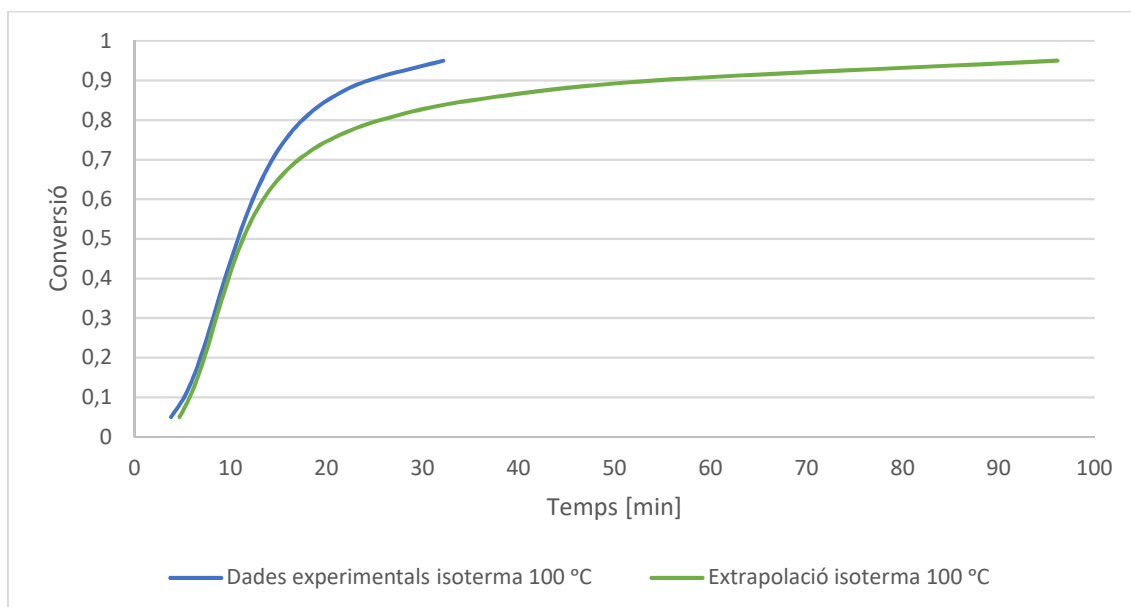
Conversió	E_x [kJ/mol]	$\ln\left(\frac{k_o R}{g(x)E}\right)$	r^2
0,05	55,25	7,46	0,9974
0,1	61,01	9,01	0,9999
0,15	62,32	9,28	1,0000
0,2	62,79	9,33	0,9999
0,25	62,97	9,30	0,9999
0,3	63,02	9,24	0,9998
0,35	62,93	9,14	0,9997
0,4	62,72	9,01	0,9995
0,45	62,42	8,85	0,9993
0,5	61,94	8,63	0,9988
0,55	61,21	8,32	0,9978
0,6	60,15	7,90	0,9959
0,65	58,75	7,37	0,9923
0,7	57,06	6,72	0,9856
0,75	55,46	6,06	0,9742
0,8	54,37	5,50	0,9563
0,85	53,95	5,05	0,9290
0,9	53,69	4,54	0,8860
0,95	51,19	3,21	0,8141

Les energies d'activació aparent obtingudes en aquest segon anàlisi isoconversional tenen el mateix comportament que les determinades per la reacció tiol-epòxid en les mostres irradiades durant 2 minuts, inicialment l'etapa té una E_x de 60 kJ/mol i va disminuint quan evoluciona la reacció. El valor és molt constant i semblant al curat de la formulació tiol-epòxid pura estudiat prèviament (Taula 7) així de nou els resultats són coherents amb el fet que el procés principal sigui la reacció tiol-epòxid.

L'anàlisi dinàmic isoconversional permet realitzar prediccions de l'evolució de la reacció en règim isotèrmic. Per validar els paràmetres isoconversionals es compara la predicció de la conversió a 90 °C i 100 °C de les mostres irradiades 2 i 20 minuts respectivament amb dues mostres analitzades en el calorímetre sota el mateix règim isotèrmic.



Gràfic 32: Conversió extrapolada anàlisi isoconversional i experimental isoterma 90 °C mostres irradiades 2 min



Gràfic 33: Conversió extrapolada anàlisi isoconversional i experimental isoterma 100 °C mostres irradiades 20 min

L'extrapolació de la corba de conversió isotèrmica a partir dels paràmetres isoconversionals dinàmics presenta una distorsió final, tanmateix l'escala de temps de la predicció es adequada. Els mètodes dinàmics són menys fiables que els anàlisis isotèrmics però més ràpids, per aquest motiu s'utilitzen principalment per estimar aproximadament el temps de les isoterms i posteriorment definir un procés experimental adequat.

L'ajust de les mostres irradiades durant 2 minuts, Gràfic 32, resulta més complicat ja que la línia base d'integració de la corba experimental de flux de calor no queda ben definida tenint en compte que en els instants inicials de l'experiència isoterma encara reacciona la primera etapa del curat dual.

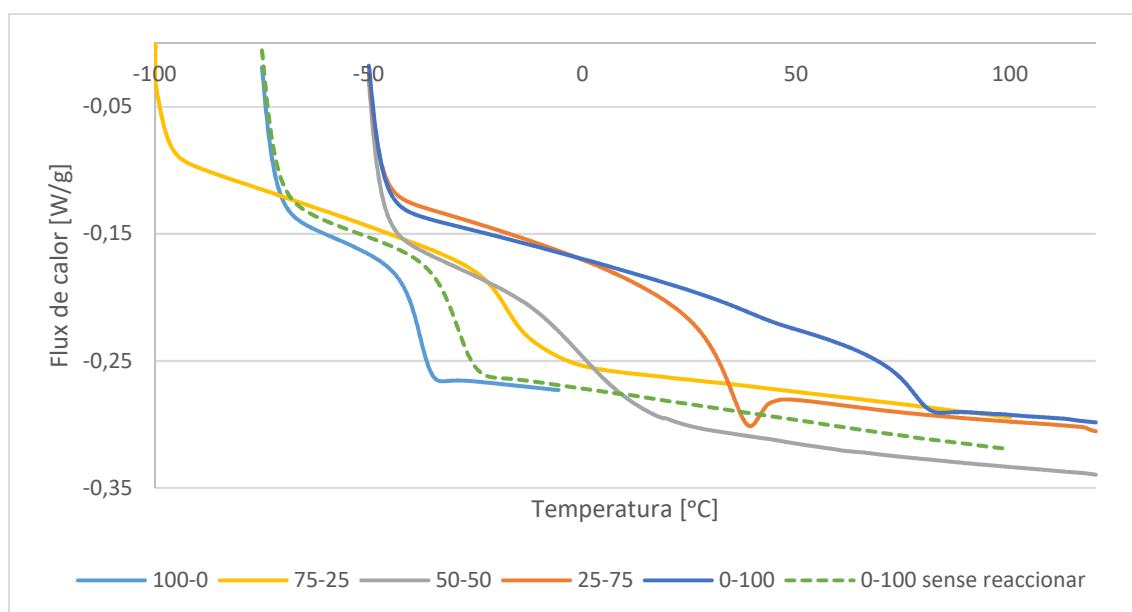
6.2 ANÀLISI PROPIETATS MATERIAL FINAL

6.2.1 TEMPERATURA DE TRANSICIÓ VÍTRIA

La temperatura de transició vítria dels polímers curats s'ha determinat mitjançant dues tècniques diferents. Primer mitjançant un anàlisi dinàmic en el calorímetre diferencial de baixa temperatura i tenint en compte que la capacitat calorífica dels materials augmenta al passar de l'estat vítri al gomós, i després mitjançant un anàlisi dinamomecànic tenint en compte que el mòdul elàstic dels polímers és més petit a temperatures superiors a T_g .

Ambdós anàlisis s'han realitzat pels polímers purs i les tres formulacions intermèdies sobre mostres curades a 80°C durant 3 hores en un forn tèrmic. Amb cadascuna de les formulacions s'han preparat dues mostres les quals s'han curat simultàniament, un gresol d'alumini per analitzar al DSC i una proveta en forma de prisma rectangular per analitzar al DMA.

Primer, es duu a terme la determinació de la temperatura de transició vítria mitjançant la detecció de l'augment de la capacitat calorífica del material. El següent gràfic mostra les corbes dinàmiques obtingudes al DSC822.



Gràfic 34: Flux de calor (dh/dt) en front a la temperatura per determinar temperatura de transició vítria mitjançant calorimetria

La temperatura de transició vítria de cadascun dels polímers correspon al punt mig del salt de capacitat calorífica detectat en les corbes dinàmiques.

Taula 21: Temperatura transició vítria experimental polímers finals

Formulació	100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
T_g (°C)	-38,73	-15,8	4,51	31,57	76,32

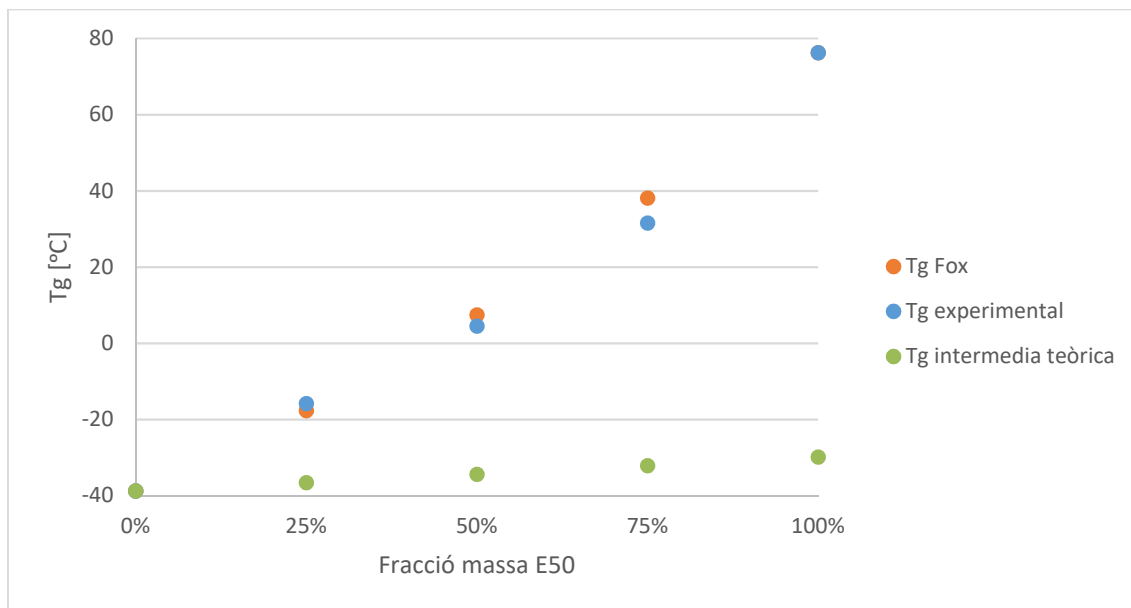
Un cop determinada temperatura de transició vítria dels polímers es comproven els resultats obtinguts mitjançant la llei de Fox [28]. La llei de Fox, equació (18), estableix que la inversa T_g

d'un material compost pels materials 1 i 2 serà igual a la suma, proporcional segons la fracció en massa dels components, de les inverses de les temperatures de transició vítria de cada component en kèlvins. D'altra banda, es pot adaptar la fórmula de Fox per preveure la temperatura de transició vítria dels materials intermedis del curat dual, es a dir, del material present quan ha reaccionat l'acrilat però la reacció del tiol amb l'epòxid encara no ha començat. Per aplicar aquesta fórmula serà necessari determinar la temperatura de transició vítria de la mescla 0-100 sense reaccionar, que s'anomena T_{g0} .

$$\frac{1}{T_{g,inter}} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g0,2}} \quad (52)$$

La T_g de la mescla epòxid, 0-100, sense reaccionar és de -29,9 °C per tant els valors de les temperatures de transició vítria intermèdies teòriques són considerablement inferiors a les del material final. No s'han determinat els valors de temperatura de transició vítria intermedis experimentalment ja que las especies actives per la segona etapa es formen durant la primera etapa de manera que l'estat intermedi no és latent. Tanmateix es considera que els resultats teòrics son igualment vàlids i una bona estimació del comportament real del sistema.

En el Gràfic 35 es comparen els valors experimentals de T_g amb els predits segons l'equació de Fox. En aquest es pot observar que els resultats determinats mitjançant la detecció de l'augment de la capacitat calorífica s'ajusten amb un error del 1,3% a les temperatures determinades amb Fox. A més, s'inclouen els resultats teòrics de la T_g intermèdia.



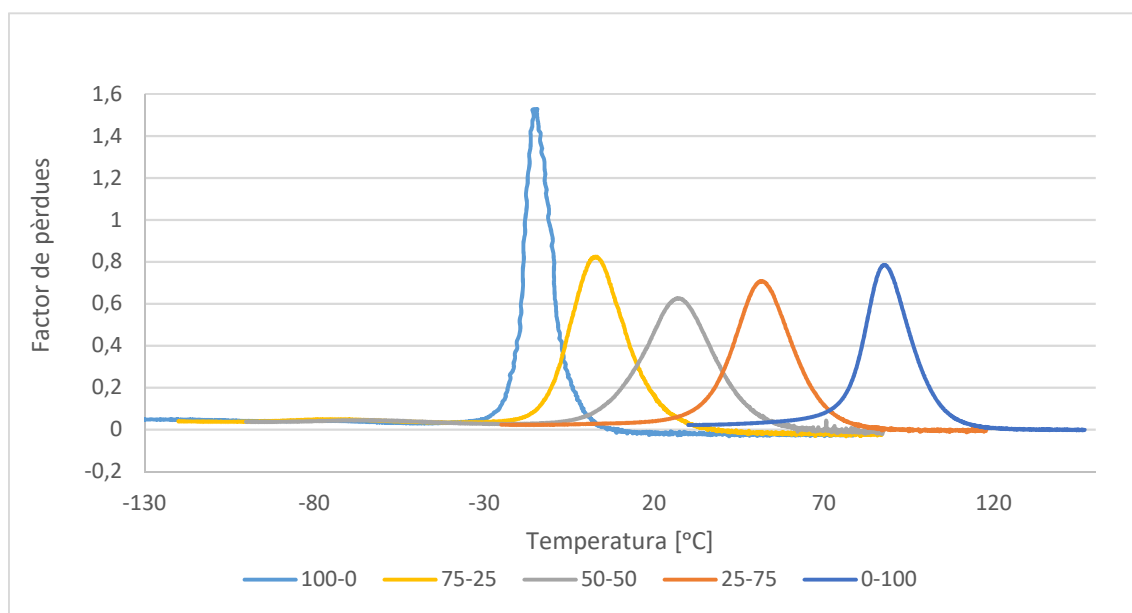
Gràfic 35: Comparació temperatura transició vítria polímer final i material intermedi de curat

En resum, aquesta anàlisi ens permet concloure que és possible obtenir materials amb un ampli rang de temperatures de transició vítria, i que és possible dissenyar els materials a mida amb l'aplicació d'unes relacions teòriques que són vàlides per a aquests sistemes, tal i com s'ha observat en altres sistemes duals [12], [13], [40], [41].

6.2.2 ANÀLISI DINAMOMECÀNIC

Per últim, es duu a terme la determinació quantitativa de la T_g a través de la determinació de la temperatura a partir de la qual el polímer disminueix el seu mòdul elàstic i dels màxims del factor de pèrdues i del mòdul de pèrdues. Juntament amb l'estudi del comportament dinamomecànic dels materials preparats. Aquesta experiència es realitza en el DMA amb mostres tèrmicament curades a 80 °C (10x10x1) analitzades amb rampes de temperatura de 3 °C/min i una freqüència d'oscil·lació 1Hz i amplitud de deformació del 0,05%.

El següent gràfic mostra el factor de pèrdues, $\tan(\delta)$, en front a la temperatura obtinguts per totes les formulacions estudiades.



Gràfic 36: Corbes factor de pèrdues en front a la temperatura

Aquesta experiència mostra la mateixa progressió de les temperatures de transició vítria que la determinada mitjançant calorimetria. El valor de la T_g correspon a la temperatura del pic de les corbes del factor de pèrdues. La Taula 22 conté els paràmetres característics dels pics de $\tan(\delta)$ per cadascuna de les formulacions.

Taula 22: Paràmetres corba factor de pèrdues en front a la temperatura

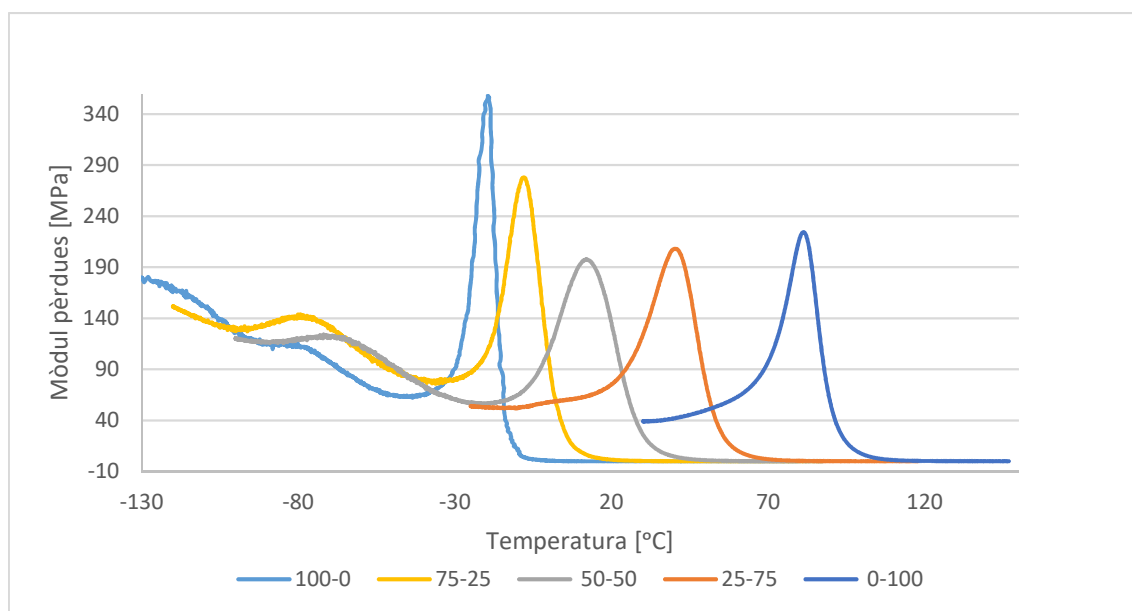
Formulació	100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
T_g [°C]	-14,37	3,16	27,15	51,86	87,99
Alçada pic	1,50	0,79	0,61	0,65	0,77
Amplada [°C]	9,1	18,1	23,6	18,4	15,1

En primer lloc totes les formulacions presenten un únic procés de relaxació, per tant les xarxes polimèriques són homogènies. A més a més, l'amplada (amplada de la corba a mitja alçada) i alçada del pic de $\tan(\delta)$ aporten informació sobre la uniformitat del polímer. Els pics més prim i alts denoten materials amb menor entrecreuament ja que presenten una mobilitat de les cadenes menys restringida i uniformes des d'un punt de vista estructural. En la Taula 22 es

comprova que les formulacions intermèdies són les més amples, és a dir, presenten un procés de relaxació més dispers i una estructura reticulada homogènia menys ordenada al tractar-se de materials amb diferents xarxes polimèriques generades en etapes seqüencials del curat dual.

D'altra banda, si es comparen els valor de T_g obtinguts mitjançant l'anàlisi dinamomecànic amb els resultats del calorímetre, Taula 21, s'observa una diferència consistent de 20 °C entre les dades d'ambdós experiències. Sempre existeixen diferències entre els resultats d'aquest dos mètodes experimentals, principalment perquè la resposta mecànica dels polímers depèn de la freqüència d'oscil·lació a la que es realitza l'experiència dinamomecànica, i en menor mesura perquè s'apliquen règims tèrmics d'escalfament diferents, 10 °C/min i 3 °C/min.

En el cas particular de les condicions experimentals d'aquest projecte es detecta que la temperatura de pic del mòdul de pèrdues, E'' , s'apropa més als valors de T_g determinats amb DSC. El Gràfic 37 mostra la corba del mòdul de pèrdues determinat com el producte del mòdul d'emmagatzematge i el factor de pèrdues.



Gràfic 37: Corbes mòdul pèrdues en front a la temperatura

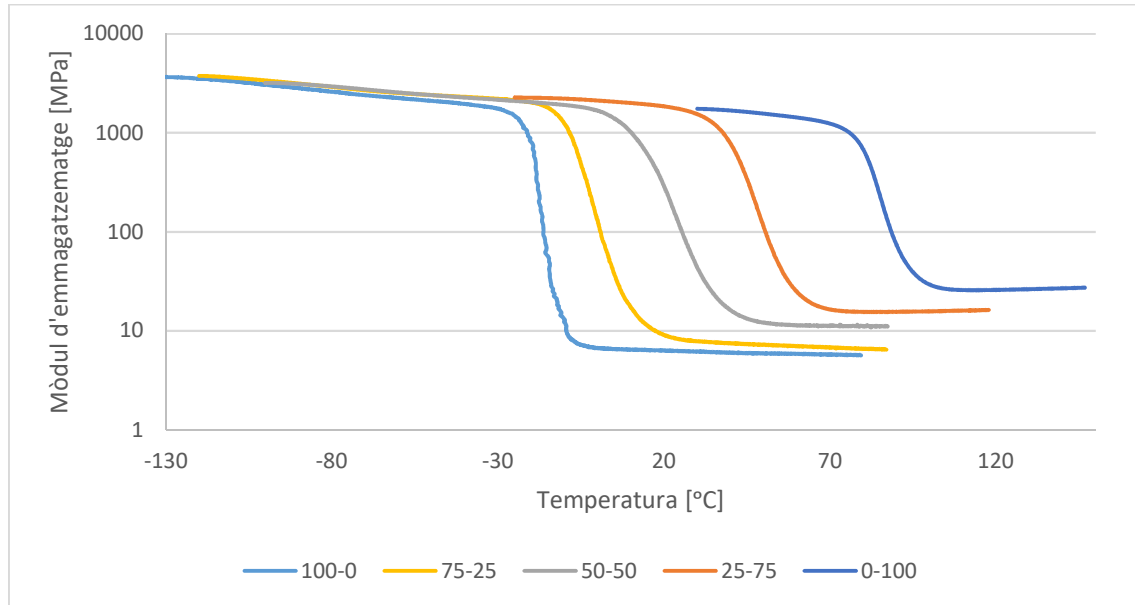
Com s'observa al gràfic els pics de la corba del mòdul de pèrdues es troben a temperatures inferiors a les T_g determinades mitjançant els pics del factor de pèrdues i a mig camí entre aquestes i el valor de T_g determinat al DSC. La següent taula recull els valors de T_g obtinguts mitjançant calorímetre i els pics de les corbes del mòdul perdut i $\tan(\delta)$.

Taula 23: Temperatura transició vítria DSC i anàlisi dinamomecànic (corba mòdul de pèrdues i factor de pèrdues)

Formulació	100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
T_g Calorímetre [°C]	-38,73	-15,8	4,51	31,57	76,32
T_g Pic $\tan(\delta)$ [°C]	-14,37	3,16	27,15	51,86	87,99
T_g Pic E'' [°C]	-19,57	-7,55	12,94	41,15	81,67

En les corbes del mòdul de pèrdues a més s'observa un pic previ al pic corresponent a la temperatura de transició vítria, associat a relaxacions locals de la estructura. La relaxació progressiva que possibilita el moviment de les cadenes implica una fricció viscosa significativa, el que es tradueix en el pic del mòdul de pèrdues.

D'altra banda, s'analitza el comportament de les corbes E' presentades en el següent gràfic.



Gràfic 38: Corbes mòdul d'emmagatzematge en front a la temperatura

En el gràfic es pot observar com el mòdul d'emmagatzematge a temperatures inferiors a la temperatura de transició vítria té un comportament de sòlid vítri rígid molt semblant per totes les formulacions, en canvi, E' en l'estat de material elàstic tou és diferent per cada formulació.

El valor del mòdul d'emmagatzematge depèn del grau de mobilitat de les cadenes polimèriques, que està directament relacionat amb la densitat d'entrecreuament de la xarxa, entre altres factors [28]. Així, a temperatures superiors a T_g els polímers amb un valor del mòdul d'emmagatzematge més gran presenten un major entrecreuament en la seva estructura polimèrica. La següent taula presenta el valor del mòdul d'emmagatzematge de les cinc formulacions a 40 °C per sobre de la seva corresponent T_g .

Taula 24: Mòdul d'emmagatzematge a temperatura $T_g + 40$ °C

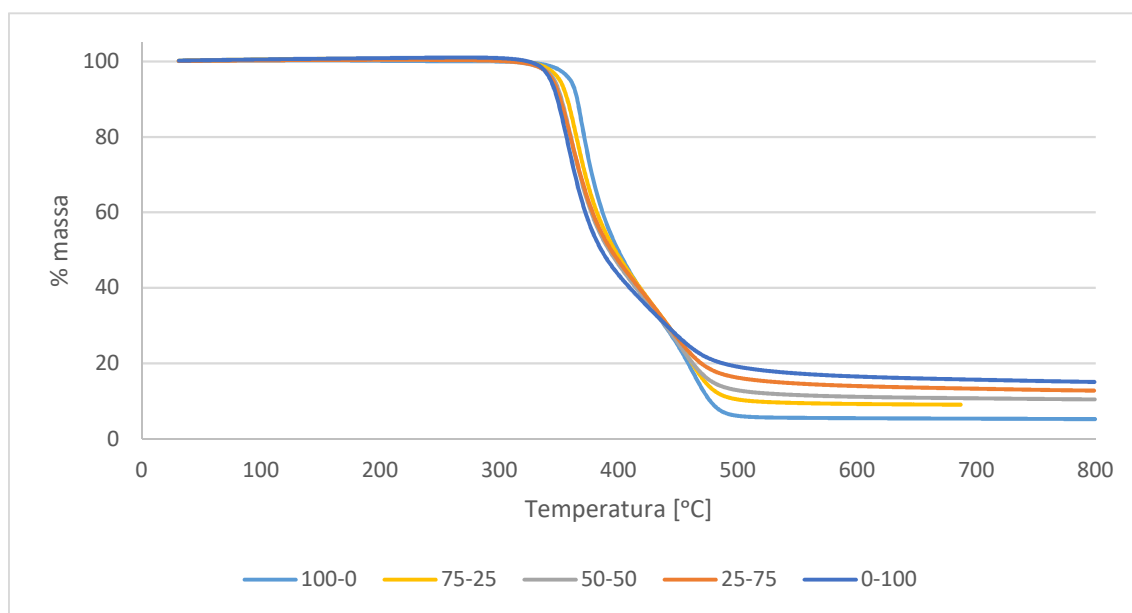
Formulació	100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
E' [MPa] ($T_g + 40$ °C)	6,1	7,4	11,2	15,6	26,3

Les formulacions amb més proporció d'epòxid tenen un major entrecreuament, tal i com denoten els valor de E' , degut a la major funcionalitat dels monòmers epòxid (mescla de monòmers de funcionalitat 3 i funcionalitat 2) respecte l'acrilat que té funcionalitat 2. La funcionalitat 3 dels grups epòxid aporta més punts d'entrecreuament en la xarxa polimèrica reticulada.

6.2.3 ESTABILITAT TÈRMICA

Finalment, s'estudia l'estabilitat tèrmica del material final amb termogravimetria. L'anàlisi es realitza en règim dinàmic 10 °C/min de 30 °C a 800 °C en una termobalança. Les mostres de polímer s'introdueixen dins de gresols sense tapa i les corbes de degradació massica obtingudes es corregeixen amb un *blanc* realitzat escalfant un gresol buit en les mateixes condicions que les mostres.

A continuació es presenten les corbes de pèrdua de massa normalitzades en funció de la temperatura i de velocitat de degradació massica obtingudes en les experiències del laboratori.



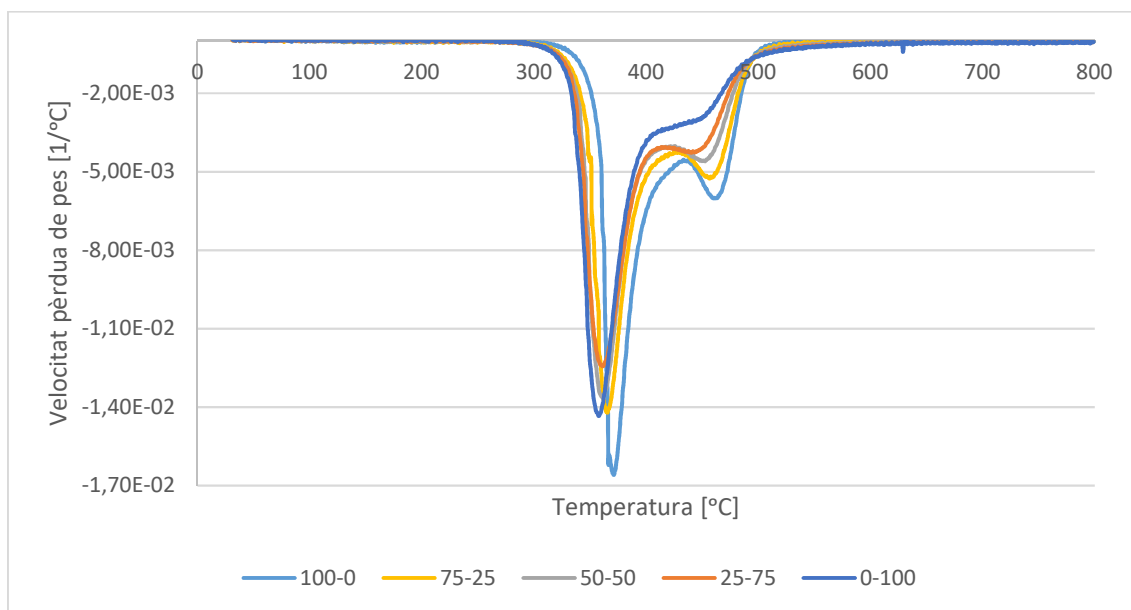
Gràfic 39: Pèrdua de pes enfront a la temperatura

La formulació 100-0 presenta major estabilitat tèrmica que el resta de polímers, ja que és el sistema que triga més en iniciar la descomposició massica. D'altra banda, el % de massa al finalitzar l'experiència dona informació sobre l'estructura interna del material i correspon a la generació d'estructures de carboni estable. Es pot observar com els polímers amb major proporció d'epòxid tenen un % massa final superior, degut a la presència d'anells aromàtics en el sistema que afavoreixen la formació de dipòsits d'estructures de carboni. La Taula 25 recull la fracció massica residual i la temperatura de a la que ha degradat el 5% del material, que es relaciona amb l'inici de la degradació. Es pot observar que el sistema 100-0 és el més estable tèrmicament i el 0-100 el menys estable. A més del % massa romanent dels cinc polímers a 600 °C que determina la quantitat d'estructures de carboni estable per cada formulació.

Taula 25: Dades de les corbes termogravimètriques

Formulació	100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
Degradació 5% [°C]	358,36	349,19	344,65	343,6	341,24
Fracció massica residual 600 °C [%]	5,44%	9,21%	11,11%	13,95%	16,47%

A les corbes de velocitat de degradació massica, Gràfic 40, s'observen dos pics de màxima degradació dels polímers. El primer pic es comú en totes les formulacions mentre que el segon pic sembla desaparèixer en la formulació d'epòxid 100% i presenta un clar augment a mesura que s'augmenta la proporció d'acrilat a la formulació.



Gràfic 40: Velocitat de pèrdua de pes en front a la temperatura

Les dades dels dos pics per cada formulació, temperatura i velocitat de degradació normalitzada, es recullen en la Taula 26.

Taula 26: Dades de les corbes de velocitat degradació

Formulació		100-0	75-25	50-50	25-75	0-100
Pic 1	Temperatura [°C]	370,33	364,17	359,67	360	356
	Velocitat *10 ⁻³ [1/°C]	-16,6	-14,2	-13,6	-12,4	-14,3
Pic 2	Temperatura [°C]	457,67	453,67	449,5	438,5	-
	Velocitat*10 ⁻³ [1/°C]	-6,02	-5,26	-4,60	-4,27	-

Si es comparen els pics de les formulacions intermèdies s'observa que en ambdós la velocitat de degradació és inferior en els polímers amb major proporció d'epòxid. D'altra banda, en aquest sistema no s'observa una diferència clara entre les diferents formulacions associada a la degradació individual de cadascuna de les xarxes, degut a què en aquest cas l'estabilitat dels enllaços d'ambdues xarxes és semblant. En canvi, en altres sistemes duals sí que s'havia observat una clara separació [5], [41] degut a diferències significatives en l'estabilitat tèrmica dels enllaços associats a la formació de cadascuna de les xarxes.

7 AVALUACIÓ IMPACTE AMBIENTAL

Al llarg del desenvolupament del projecte s'han tingut en compte els aspectes mediambientals, tal i com s'estableix a les directives de l'escola per la realització de Treball Final de Grau i d'acord amb el concepte de sostenibilitat que regula qualsevol projecte.

En primera instància, durant la part experimental del projecte s'ha tingut en compte el dipòsit de tots els residus generats per tal que posteriorment siguin tractats sota les condicions adients en les plantes de tractament de residus pertinents. La legislació comunitària de protecció del medi ambient vigent recomana evitar l'abocament tant de productes químics com dels seus envasos al medi.

Tenint en compte que els compostos utilitzats no són reciclables s'ha minimitzat la preparació de formulacions excedents amb l'objectiu de reduir la generació de residus i el sistema s'ha dissenyat per utilitzar una petita quantitat d'iniciador. A més, totes les formulacions s'han emmagatzemat en les condicions adequades per assegurar el seu bon estat durant el major temps possible.

En segon lloc, el sistema plantejat en aquest projecte no requereix l'ús de dissolvents durant el processament, fet que minimitza les emissions de components orgànics volàtils (VOCs) a l'atmosfera. Aquesta és una de les clares avantatges que presenten en general els sistemes de curat dual en comparació amb els sistemes *β -staging* utilitzats habitualment en processos industrials. Així mateix, els materials queden completament curats, de manera que no queden fraccions solubles amb possibilitat de migrar a l'exterior.

Finalment, totes les experiències isotèrmiques s'han dut a terme a temperatures inferiors a 100 °C, utilitzar condicions de processament suaus suposa un estalvi energètic important.

8 AVALUACIÓ ECONÒMICA

S'ha realitzat una avaluació econòmica estimativa del cost total de realització d'aquest projecte. El cost consta de les despeses en personal, materials i instrumentació.

Pel càlcul del cost dels materials es considera la quantitat de cada material utilitzada per preparar les mostres ha analitzar. S'ha atorgat el cost de cada producte en funció dels preus que apareixen en la pàgina web dels proveïdors. No s'ha considerat el preu unitari de la base fotolent utilitzada, DMAP·HBPh₄, al tractar-se d'un producte sintetitzat prèviament al laboratori.

Taula 27: Cost dedicat als productes utilitzats

Producte	Preu unitari [€/g]	Consum [g]	Preu total [€]
S4	0,25	26	6,39
HDDA	0,36	13	4,72
DGEBA	0,23	15	3,29
E3	1,20	15	17,45
DMAP	1,13	0,27	0,30
ITX	4,68	0,04	0,17
TEMPO	6,06	0,04	0,22
Xeringues (us)	0,15	5	0,75
Silicona	0,01	1,5	0,02
TOTAL [€]			33,29

El cost d'instrumentació es determina tenint el preu unitari de cada assaig. El preu d'una experiència es desglossa en l'amortització de l'instrumental, el manteniment d'aquest, el material consumit necessari per la realització de l'assaig, el consum elèctric i el consum de nitrogen líquid i gasos inerts. L'estimació d'aquests costos es basa en el que cobra el grup de recerca del laboratori de Termodinàmica i Físicoquímica del Departament de Màquines i Motors Tèrmics de l'ETSEIB a altres membres de la comunitat científica per realitzar experiències d'aquest tipus.

Taula 28: Cost associat a la instrumentació en la realització dels assajos

Equip	Preu assaig [€/assaig]	Quantitat d'assajos	Preu total [€]
DSC	50	55	2.750
FTIR	25	10	250
TMA	50	6	300
TGA	50	7	350
DMA	100	5	500
TOTAL [€]			4.150

Finalment, els costos de personal tenen en compte el temps invertit en el projecte per part de tots els integrants. Aquest treball compta amb dos directors i un investigador tècnic. Per calcular la dedicació de cadascun dels membres de l'equip s'ha tingut en compte el temps que els directors han invertit en mostrar el funcionament de la instrumentació, transmetre coneixements generals i específics sobre curat dual, i supervisar l'evolució del projecte. D'altra banda, en quant la dedicació per part del tècnic s'han comptabilitzat les hores emprades en recerca bibliogràfica, la realització de la fase experimental, el tractament de dades i la interpretació dels resultats.

Taula 29: Cost invertit en despeses de personal

Càrrec	Cost per hora [€/h]	Dedicació [h]	Cost total [€]
Investigador tècnic	10,5	600	6.300
Director 1	40	35	1.400
Director 2	40	25	1000
TOTAL [€]			8.700

D'acord amb el mostrat en las taules anteriors, el cost total de la realització del projecte s'estima de 12.883,29 €. Es possible observa que el pressupost dedicat a les despeses de material és marginal, essent molt més significatius els costos d'instrumentació i personal.

CONCLUSIONS

En aquest projecte s'ha aconseguit desenvolupar i preparar nous termostables tiol-acrilat-epòxid mitjançant un curat dual seqüencial. La primera etapa del nou esquema de curat dual consisteix en un addició de Michael tiol-acrilat catalitzada per una base amb comportament nucleòfil, i la segona es basa en una reacció tiol-epòxid. Ambdues etapes compleixen els criteris de la química *click* àmpliament aplicada pel plantejament d'esquemes de curat dual.

Juntament amb l'estudi del sistema de curat dual s'ha aprofundit en l'anàlisi del mecanisme de les reaccions tiol-acrilat i tiol-epòxid. En el cas del mecanisme de reacció tiol-acrilat la energia d'activació de cadascuna de les reaccions elementals concorda amb els valors de l'energia d'activació aparent determinats mitjançant anàlisi isoconversional diferencial. Altrament, l'anàlisi del mecanisme de reacció de la reacció *click* tiol-epòxid ha confirmat el comportament autocatalític de les reaccions d'iniciació i propagació. La completa validació d'ambdós models requeriria l'anàlisi de la reacció amb composicions no estequiomètriques sota diferents règims tèrmics de curat.

Pel que fa el sistema de curat dual, s'ha pogut comprovar el caràcter seqüencial de l'esquema. La separació d'ambdues etapes es basa en la selectivitat cinètica, les reaccions de tipus Michael són molt ràpides en comparació amb les reaccions *click* tiol-epòxid, en particular en el que respecta a l'addició nucleòfila de l'iniciador als grups acrilat respecte els grups epòxid. Aquest fet s'ha pogut observar en l'anàlisi de la primera etapa del curat dual mitjançant espectroscòpia infraroja, així la generació d'espècies tiolat inicialment té únicament lloc a través de l'addició nucleòfila del DMAP a l'acrilat. A més, es detecta l'efecte de la dilució dels grups epòxid en la inducció de l'inici de la segona etapa de curat. La dilució afecta a la iniciació i propagació de la reacció tiol-epòxid retardant la formació del producte de reacció responsable del comportament autocatalític del sistema.

D'altra banda, el principal inconvenient del sistema dual proposat és que l'estat intermedi no és latent, ja que les espècies actives per la segona etapa es generen durant la primera etapa. Tanmateix, el sistema és suficientment controlable des del punt de vista cinètic com per que la seva aplicació sigui factible. S'ha constatat que la selectivitat del sistema millora a temperatures de curat baixes, de manera que permet l'emmagatzemament dels materials intermedis.

També s'ha estudiat el comportament de la formulació 50-50 del sistema dual amb una base fotolent, enlloc de la base DMAP, per contemplar el comportament del sistema en un major rang d'aplicacions. S'ha comprovat que en funció del temps d'irradiació de la mostra és possible controlar l'activació cinètica de la segona etapa del curat dual, i s'ha analitzat la cinètica de la reacció tiol-epòxid.

La nova família de materials preparats presenta un ampli ventall de propietats al final de cadascuna de les dues etapes de conformat. S'ha comprovat que en funció de la proporció acrilat-epòxid els materials intermedis poden estar gelificats o no, i els materials finals més o menys entrecreuats. A més, el sistema presenta formulacions que a temperatura ambient es troben en estat vitri i altres en estat gomós. Aquestes característiques fan el sistema òptim per múltiples aplicacions com adhesius o recobriments.

AGRAÏMENTS

M'agradaria agrair l'oportunitat de realitzar aquest projecte i el suport durant la realització a Xavier Fernández Francos i Xavier Ramis Juan, directores del projecte. Gràcies per la dedicació i rigor mostrats, però sobretot gràcies per tots els coneixements lliurats i la resolució de dubtes i curiositats incloent detalls més allà de l'abast del projecte.

També vull agrair a la resta de professionals del departament de Màquines i Motors Tèrmics per l'ajuda i les facilitats ofertes al llarg del desenvolupament del projecte, tot i no ser la seva responsabilitat.

Pel suport durant la realització d'aquest estudi i al llarg de tot el grau, vull donar les gràcies a tota la meua família. Agraeixo el temps que heu dedicat a escoltar les meues observacions, idees i divagacions; els debats sobre diferents plantejaments i solucions a problemes o projectes; els llibres de fa més de vint anys amb pàgines marcades; poder compartir l'entusiasme per l'enginyeria i la química; i la disposició a sempre donar un cop de mà. Encara que marxi lluny, la meua llar sempre es trobarà al vostre costat.

Per últim, m'agradaria donar les gràcies als amics que m'emporto de la universitat als que segueixen aquí i als que han marxat, a l'altre costat del carrer o a 10.000 km d'aquí. Compartir aquest camí amb vosaltres ha sigut la millor part del viatge.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Tejkl, J. Vališ, M. Kaplanová, B. Jašúrek, and T. Syrový, "Inhibition of premature polymerization of cationically polymerizable low viscosity systems," *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 1, pp. 215–220, 2012.
- [2] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless, "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 40, no. 11, pp. 2004–2021, 2001.
- [3] J. W. Chan, C. E. Hoyle, and A. B. Lowe, "Sequential phosphine-catalyzed, nucleophilic thiol ene/radical-mediated thiol-yne reactions and the facile orthogonal synthesis of polyfunctional materials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 16, pp. 5751–5753, 2009.
- [4] H. Peng *et al.*, "High performance graded rainbow holograms via two-stage sequential orthogonal thiol-click chemistry," *Macromolecules*, vol. 47, no. 7, pp. 2306–2315, 2014.
- [5] G. González, X. Fernández-Francos, À. Serra, M. Sangermano, and X. Ramis, "Environmentally-friendly processing of thermosets by two-stage sequential aza-Michael addition and free-radical polymerization of amine-acrylate mixtures," *Polym. Chem.*, vol. 6, no. 39, pp. 6987–6997, 2015.
- [6] M. Retaillieu, A. Ibrahim, C. Croutxé-Barghorn, X. Allonas, C. Ley, and D. Le Nouen, "One-Pot Three-Step Polymerization System Using Double Click Michael Addition and Radical Photopolymerization," *ACS Macro Lett.*, vol. 4, no. 12, pp. 1327–1331, 2015.
- [7] C. E. Hoyle, A. B. Lowe, and C. N. Bowman, "Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 4, p. 1355, 2010.
- [8] J. W. Chan, C. E. Hoyle, A. B. Lowe, and M. Bowman, "Nucleophile-initiated thiol-michael reactions: Effect of organocatalyst, thiol, and Ene," *Macromolecules*, vol. 43, no. 15, pp. 6381–6388, 2010.
- [9] R. M. Loureiro, T. C. Amarelo, S. P. Abuin, E. R. Soulé, and R. J. J. Williams, "Kinetics of the epoxy-thiol click reaction initiated by a tertiary amine: Calorimetric study using monofunctional components," *Thermochim. Acta*, vol. 616, pp. 79–86, 2015.
- [10] A. O. Konuray, X. Fernández-Francos, and X. Ramis, "Analysis of the reaction mechanism of the thiol-epoxy addition initiated by nucleophilic tertiary amines," *Polym. Chem.*, 2017.
- [11] D. Santiago, X. Fernández-Francos, X. Ramis, J. M. Salla, and M. Sangermano, "Comparative curing kinetics and thermal-mechanical properties of DGEBA thermosets cured with a hyperbranched poly(ethyleneimine) and an aliphatic triamine," *Thermochim. Acta*, vol. 526, no. 1–2, pp. 9–21, 2011.
- [12] A. O. Konuray, X. Fernández-Francos, and X. Ramis, "Curing kinetics and characterization of dual-curable thiol-acrylate-epoxy thermosets with latent reactivity," *React. Funct. Polym.*, vol. 122, no. November, pp. 60–67, 2018.
- [13] X. Fernández-Francos, A.-O. Konuray, A. Belmonte, S. De la Flor, À. Serra, and X. Ramis, "Sequential curing of off-stoichiometric thiol-epoxy thermosets with a custom-tailored structure," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 12, pp. 2280–2290, 2016.

- [14] H. J. Flammersheim, "Kinetics and mechanism of the epoxide-amine polyaddition," *Thermochim. Acta*, vol. 310, no. 1, p. 153, 1998.
- [15] S. Swier, G. Van Assche, W. Vuchelen, and B. Van Mele, "Role of Complex Formation in the Polymerization Kinetics of Modified Epoxy-Amine Systems," *Macromolecules*, vol. 38, no. 6, pp. 2281–2288, 2005.
- [16] W. D. Cook, "Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photopolymerization," *Polymer (Guildf)*, vol. 33, no. 10, pp. 2152–2161, 1992.
- [17] A. O. Konuray, X. Fernández-Francos, and X. Ramis, "Latent curing of epoxy-thiol thermosets," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 116, pp. 191–203, 2017.
- [18] H.-J. Flammersheim and J. R. Opfermann, "Investigation of Epoxide Curing Reactions by Differential Scanning Calorimetry – Formal Kinetic Evaluation," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 286, no. 3, pp. 143–150, 2001.
- [19] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 18, pp. 1515–1532, 2006.
- [20] S. Vyazovkin, "Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy," *J. Comput. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 178–183, 2001.
- [21] X. Ramis, J. Salla, A. Cadenato, and J. Morancho, "Simulation of isothermal cure of A powder coating," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 72, no. 2, pp. 707–718, 2003.
- [22] M. J. Starink, "The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods," *Thermochim. Acta*, vol. 404, no. 1–2, pp. 163–176, 2003.
- [23] X. Fernández-Francos, X. Ramis, and J. M. Salla, "Cationic copolymerization of cycloaliphatic epoxy resin with an spirobis lactone with lanthanum triflate as initiator: Kinetics of the curing process," *Thermochim. Acta*, vol. 438, no. 1–2, 2005.
- [24] S. Vyazovkin, "Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature," *J. Comput. Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 393–402, 1997.
- [25] X. Fernández-Francos, J. M. Salla, A. Mantecón, À. Serra, and X. Ramis, "Crosslinking of Mixtures of DGEBA with 1,6-Dioxaspiro[4,4]Nnan-2,7-Dione Initiated by Tertiary Amines. I. Study of the Reaction and Kinetic Analysis," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, pp. 2304–2315, 2008.
- [26] X. Sun, J. P. Gao, and Z. Y. Wang, "Bicyclic guanidinium tetraphenylborate: A photobase generator and a photocatalyst for living anionic ring-opening polymerization and cross-linking of polymeric materials containing ester and hydroxy groups," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 26, pp. 8130–8131, 2008.
- [27] A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials," *Polym. Mater. Acad. Press. San Diego*, vol. 29, no. April, pp. 2229–2234, 1997.
- [28] J.-P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J.J Williams, *Thermosetting polymers*. Marcel Dekker, 2002.

- [29] A. O. Konuray *et al.*, "Sequential dual curing by selective Michael addition and free radical polymerization of acetoacetate-acrylate-methacrylate mixtures," *Eur. Polym. J.*, vol. 98, pp. 39–46, 2018.
- [30] A. O. Konuray, X. Fernández-Francos, À. Serra, and X. Ramis, "Sequential curing of amine-acrylate-methacrylate mixtures based on selective aza-Michael addition followed by radical photopolymerization," *Eur. Polym. J.*, vol. 84, pp. 256–267, 2016.
- [31] A. O. Konuray, F. Liendo, X. Fernández-Francos, À. Serra, M. Sangermano, and X. Ramis, "Sequential curing of thiol-acetoacetate-acrylate thermosets by latent Michael addition reactions," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 113, pp. 193–199, 2017.
- [32] X. Fernández-Francos and X. Ramis, "Structural analysis of the curing of epoxy thermosets crosslinked with hyperbranched poly(ethyleneimine)s," *Eur. Polym. J.*, vol. 70, pp. 286–305, 2015.
- [33] X. Fernández-Francos, X. Ramis, and À. Serra, "From curing kinetics to network structure: A novel approach to the modeling of the network buildup of epoxy-anhydride thermosets," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 52, no. 1, pp. 61–75, 2014.
- [34] I. E. Dell'Erba and R. J. J. Williams, "Homopolymerization of epoxy monomers initiated by 4-(dimethylamino)pyridine," in *Polymer Engineering and Science*, 2006, vol. 46, no. 3, pp. 351–359.
- [35] X. Fernández-Francos, W. D. Cook, À. Serra, X. Ramis, G. G. Liang, and J. M. Salla, "Crosslinking of mixtures of DGEBA with 1,6-dioxaspiro[4,4]nonan-2,7-dione initiated by tertiary amines. Part IV. Effect of hydroxyl groups on initiation and curing kinetics," *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 1, pp. 26–34, 2010.
- [36] D. Guzmán, X. Ramis, X. Fernández-Francos, and A. Serra, "New catalysts for diglycidyl ether of bisphenol A curing based on thiol – epoxy click reaction," *Eur. Polym. J.*, vol. 59, pp. 377–386, 2014.
- [37] K. Jin, W. H. Heath, and J. M. Torkelson, "Kinetics of multifunctional thiol-epoxy click reactions studied by differential scanning calorimetry: Effects of catalysis and functionality," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 81, pp. 70–78, 2015.
- [38] C. C. Riccardi, J. Dupuy, and R. J. J. Williams, "Simple model to explain the complex kinetic behavior of epoxy/anhydride systems," *J. Polym. Sci.*, vol. Part B: Po, no. 37, pp. 2799–2805, 1999.
- [39] C.-W. Huang, Y.-M. Sun, and W.-F. Huang, "Curing Kinetics of the Synthesis of Poly (2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) with Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA) as a Crosslinking Agent," *J Polym Sci A Polym Chem*, 1997.
- [40] A. Belmonte, X. Fernández-Francos, À. Serra, and S. De la Flor, "Phenomenological characterization of sequential dual-curing of off-stoichiometric 'thiol-epoxy' systems: Towards applicability," *Mater. Des.*, vol. 113, pp. 116–127, 2017.
- [41] O. Konuray, N. Areny, J. M. Moranco, X. Fernández-Francos, À. Serra, and X. Ramis, "Preparation and characterization of dual-curable off-stoichiometric amine-epoxy thermosets with latent reactivity," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 146, 2018.

LLISTAT DE FIGURES

FIGURA 1: MECANISME DE CURAT POLÍMERS TERMOSTABLES	8
FIGURA 2: ESQUEMA PROCÉS DE CURAT DUAL SEQÜENCIAL.....	9
FIGURA 3: CORBES VELOCITAT DE CONVERSIÓ ENFRONT EL TEMPS PER DIVERSES EXPERIÈNCIES ISOTÈRMiques A DIFERENT TEMPERATURA. CORBES VELOCITAT DE CONVERSIÓ ENFRONT LA TEMPERATURA PER DIVERSES EXPERIÈNCIES DINÀMIQUES A DIFERENTS VELOCITATS D'ESCALFAMENT	16
FIGURA 4: CORBES CONVERSIÓ ENFRONT EL TEMPS DE DIVERSES EXPERIÈNCIES ISOTÈRMiques A DIFERENTS TEMPERATURES	17
FIGURA 5: CORBES DE CONVERSIÓ ENFRONT LA TEMPERATURA DE DIVERSES EXPERIÈNCIES DINÀMIQUES A DIFERENTS VELOCITATS D'ESCALFAMENT	18
FIGURA 6: ESTRUCTURA QUÍMICA DELS MATERIALS UTILITZATS EN AQUEST PROJECTE	19
FIGURA 7: CORBA TEÒRICA DSC OBTINGUDA DURANT UN CURAT DINÀMIC	22
FIGURA 8: MÈTODE DETERMINACIÓ T_g MITJANÇANT UN ASSAIG DSC DINÀMIC.....	23
FIGURA 9: CALORÍMETRE METTLER-TOLEDO DSC822E AMB ROBOT D'INSERCIÓ DE MOSTRES TSO801RO.....	24
FIGURA 10: CALORÍMETRE METTLER-TOLEDO DSC821E AMB FONT DE LLUM UV HAMAMATSU LIGHTNINGCURE LC5	24
FIGURA 11: ESPECTRÒMETRE BUCKER VERTEX 70 FTIR I DETALL DE L'ACCESSORI ATR	25
FIGURA 12: TERMOBALANÇA METTLER-TOLEDO TGA/SDTA 851E/LF/1100	26
FIGURA 13: CONJUNT CORBES TERMOGRAVIMÈTRIQUES. PÈRDU DE PES (TGA, SUPERIOR) I VELOCITAT DE DEGRADACIÓ (DGTa, INFERIOR).....	27
FIGURA 14: ANALITZADOR TERMOMÈTRIC METTLER-TOLEDO SDTA840 I DETALL SENSOR DE GRUIX.....	27
FIGURA 15: GRUIX DE LA MOSTRA EN RÈGIM OSCIL·LATORI I AMPLITUD DE LA DEFORMACIÓ DE LA MOSTRA.....	28
FIGURA 16: COMPARACIÓ PROCÉS DE GELIFICACIÓ EN TMA I CORBA CONVERSIÓ. DETERMINACIÓ CONVERSIÓ EN EL PUNT DE GEL	28
FIGURA 17: CORBES MÒDUL ELÀSTIC (E' ÉS PROPORCIONAL A G') I $TAN(\Delta)$ RESPECTE LA TEMPERATURA OBTINGUES AMB DMA	30
FIGURA 18: TA INSTRUMENTS DMA Q800 I DETALL MORDASSA DE SUBJECCIÓ	30
FIGURA 19: FORN TÈRMIC UNIVERSAL MEMMERT	31
FIGURA 20: DETALL PREPARACIÓ MOSTRES ANÀLISI DSC.....	31
FIGURA 21: DETALL PREPARACIÓ MOSTRA PER ANÀLISI TERMOMECAÑIC	31
FIGURA 22: DETALL MOSTRA PER ANÀLISI TGA	32

LLISTAT D'ESQUEMES

ESQUEMA 1: REACCIÓ GLOBAL TIOL-ACRILAT	10
ESQUEMA 2: MECANISME DE REACCIONS ELEMENTALS REACCIÓ TIOL-ACRILAT	11
ESQUEMA 3: REACCIÓ GLOBAL TIOL-EPÒXID	11
ESQUEMA 4: MECANISME DE REACCIONS ELEMENTALS DE LA REACCIÓ TIOL-EPÒXID	12
ESQUEMA 5: PROCÉS ENTRECUEUAMENT REACCIÓ DE CURAT DUAL TIOL-ACRILAT-EPÒXID	13
ESQUEMA 6: DESCOMPOSICIÓ FOTOBASE DMAP·HBPh ₄	20

LLISTAT DE TAULES

TAULA 1: VELOCITAT DE REACCIÓ DIFERENTS TIPUS EQUACIONS ELEMENTALS	14
TAULA 2: COMPOSICIÓ (FRACCIÓ EN MASSA) DE LES DIFERENTS FORMULACIONS TIOL-ACRILAT-EPÒXID	20
TAULA 3: PARÀMETRES ANÀLISI DIFERENCIAL ISOCONVERSIONAL HDDAS4.....	35
TAULA 4: LOGARITME NEPERIÀ FACTOR PREEXPONENCIAL I ENERGIA D'ACTIVACIÓ ASSOCIADA A LES CONSTANTS DE VELOCITAT NORMALITZADES DEL SISTEMA 100-0	39
TAULA 5: LOGARITME NEPERIÀ FACTOR PREEXPONENCIAL I ENERGIA D'ACTIVACIÓ ASSOCIADA A LES CONSTANTS DE VELOCITAT DEL SISTEMA 100-0	39
TAULA 6: DADES CALOR CORBES ISOTÈRMiques I DINÀMIQUES S4-E50.....	41
TAULA 7: PARÀMETRES ANÀLISI ISOCONVERSIONAL DIFERENCIAL 0-100	42

TAULA 8: LOGARITME NEPERIÀ FACTOR PREEXPONENCIAL I ENERGIA D'ACTIVACIÓ ASSOCIADA A LES CONSTANTS DE VELOCITAT NORMALITZADES DEL SISTEMA 0-100	45
TAULA 9: LOGARITME NEPERIÀ FACTOR PREEXPONENCIAL I ENERGIA D'ACTIVACIÓ ASSOCIADA A LES CONSTANTS DE VELOCITAT DEL SISTEMA 0-100	45
TAULA 10: CALOR TEÒRICA REACCIONS TIOL-ACRILAT, TIOL-EPÒXID I REACCIÓ CURAT DUAL PER LES FORMULACIONS 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 I 0-100	47
TAULA 11: CALOR EXPERIMENTAL PER LES FORMULACIONS 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 I 0-100	47
TAULA 12: RELACIÓ GRUPS REACTIUS TIOL I ACRILAT FORMULACIONS INTERMÈDIES	51
TAULA 13: GRAU CONVERSIÓ PUNT DE GEL FORMULACIONS 100-0, 75-25, 50-50, 25-75 I 0-100. LA CONVERSIÓ ÉS DE ^A GRUPS TIOL (GLOBAL) O BÉ ^B CALORIMÈTRICA (EQUIVALENT A GRUPS TIOL EN EL CAS DE LA FORMULACIÓ 0-100)	55
TAULA 14: GRAU DE CONVERSIÓ HDDA PUNT DE GEL TEÒRIC I EXPERIMENTAL FORMULACIONS 100-0, 75-25 I 50-50	55
TAULA 15: CALOR EXPERIMENTAL EXPERIÈNCIES ISOTÈRMiques 90 °C, 80 °C, 70 °C I 60 °C FORMULACIÓ 50-50	56
TAULA 16: PARÀMETRES AJUST ISOCONVERSIONAL ISOTÈRMIC FORMULACIÓ 50-50	58
TAULA 17: ESTIMACIÓ ESTABILITAT FORMULACIÓ 50-50 A 40 °C, 5 °C I -18 °C	59
TAULA 18: DADES CORBES DINÀMIQUES FLUX DE CALOR MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADA	63
TAULA 19: PARÀMETRES ANÀLISI ISOCONVERSIONAL INTEGRAL DINÀMIC MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADA DURANT 2 MINUTS A 40 °C	64
TAULA 20: PARÀMETRES ANÀLISI ISOCONVERSIONAL INTEGRAL DINÀMIC MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADA DURANT 20 MINUTS A 40 °C	65
TAULA 21: TEMPERATURA TRANSICIÓ VÍTRIA EXPERIMENTAL POLÍMERS FINALS	67
TAULA 22: PARÀMETRES CORBA FACTOR DE PÈRDUES EN FRONT A LA TEMPERATURA	69
TAULA 23: TEMPERATURA TRANSICIÓ VÍTRIA DSC I ANÀLISI DINAMOMECÀNIC (CORBA MÒDUL DE PÈRDUES I FACTOR DE PÈRDUES)	70
TAULA 24: MÒDUL D'EMMAGATZEMATGE A TEMPERATURA $T_g + 40$ °C	71
TAULA 25: DADES DE LES CORBES TERMOGRAVIMÈTRIQUES	72
TAULA 26: DADES DE LES CORBES DE VELOCITAT DEGRADACIÓ	73
TAULA 27: COST DEDICAT ALS PRODUCTES UTILITZATS	75
TAULA 28: COST ASSOCIAT A LA INSTRUMENTACIÓ EN LA REALITZACIÓ DELS ASSAJOS	75
TAULA 29: COST INVERTIT EN DESPESES DE PERSONAL	76

LLISTAT DE GRÀFICS

GRÀFIC 1: ESPECTRES INFRAROJOS DE LA FORMULACIÓ 100-0 DURANT LA REACCIÓ DE CURAT A 40 °C	34
GRÀFIC 2: CORBES DE CONVERSIÓ ISOTÈRMiques FORMULACIÓ 100-0 OBTINGUES MITJANÇANT IR	35
GRÀFIC 3: COMPARACIÓ DEL MODEL CINÈTIC CALCULAT AMB LES DADES OBTINGUES MITJANÇANT IR	38
GRÀFIC 4: FLUX DE CALOR (DH/DT) MESURAT DURANT EL CURAT ISOTÈRMIC DE LA FORMULACIÓ 0-100 A DIFERENTS TEMPERATURES	40
GRÀFIC 5: : FLUX DE CALOR (DH/DT) MESURAT DURANT EL CURAT DINÀMIC DE LA FORMULACIÓ 0-100 A DIFERENTS VELOCITATS D'ESCALFAMENT	40
GRÀFIC 6: CORBES DE CONVERSIÓ ISOTÈRMiques 0-100 OBTINGUES AL DSC	41
GRÀFIC 7: CORBES DE CONVERSIÓ DINÀMIQUES 0-100 OBTINGUES AL DSC	41
GRÀFIC 8: COMPARACIÓ MODEL CINÈTIC CALCULAT AMB LES CORBES DE CONVERSIÓ ISOTÈRMiques OBTINGUES AL DSC	44
GRÀFIC 9: COMPARACIÓ MODEL CINÈTIC CALCULAT AMB LES CORBES DE CONVERSIÓ DINÀMIQUES OBTINGUES AL DSC	44
GRÀFIC 10: FLUX DE CALOR (DH/DT) REACCIÓ ISOTÈRMICA 70 °C FORMULACIONS 100-0, 75-25, 50-50, 25-75, I 0-100	46
GRÀFIC 11: GRAU DE CONVERSIÓ REACCIÓ ISOTÈRMICA 70 °C FORMULACIONS 100-0, 75-25, 50-50, 25-75, I 0-100	47
GRÀFIC 12: ESPECTRES INFRAROJOS DE LA FORMULACIÓ 50-50 DURANT LA REACCIÓ DE CURAT ISOTÈRMICA 40 °C	48
GRÀFIC 13: CONVERSIÓ PRIMERA ETAPA REACCIÓ ISOTÈRMICA 40 °C FORMULACIONS 100-0, 75-25, 50-50 I 25-75	49
GRÀFIC 14: COMPARACIÓ CONVERSIÓ CURAT I ABSORBÀNCIA NORMALITZADA GRUPS EPÒXID (915 cm^{-1}) FORMULACIÓ 75-25	49

GRÀFIC 15: COMPARACIÓ CONVERSIÓ CURAT I ABSORBÈNCIA NORMALITZADA GRUPS EPÒXID (915 CM ⁻¹) FORMULACIÓ 50-50	50
GRÀFIC 16: COMPARACIÓ CONVERSIÓ CURAT I ABSORBÈNCIA NORMALITZADA GRUPS EPÒXID (915 CM ⁻¹) FORMULACIÓ 25-75	50
GRÀFIC 17: DETERMINACIÓ PUNT DE GEL FORMULACIÓ 100-0	52
GRÀFIC 18: DETERMINACIÓ PUNT DE GEL FORMULACIÓ 75-25	52
GRÀFIC 19: DETERMINACIÓ PUNT DE GEL FORMULACIÓ 50-50	53
GRÀFIC 20: AMPLITUD OSCIL·LACIONS TMA FORMULACIONS 25-75 I 0-100	53
GRÀFIC 21: TEMPERATURA MOSTRA TMA FORMULACIONS 25-75 I 0-100	54
GRÀFIC 22: CORBA CONVERSIÓ REACCIÓ DINÀMICA 2,5 °C/MIN FORMULACIONS 25-75 I 0-100	54
GRÀFIC 23: FLUX DE CALOR (DH/DT) REACCIONS ISOTÈRMiques DE LA FORMULACIÓ 50-50	56
GRÀFIC 24: CORBES DE CONVERSIÓ ISOTÈRMiques FORMULACIÓ 50-50	57
GRÀFIC 25: VELOCITAT DE CONVERSIÓ ISOTÈRMiques 50-50	59
GRÀFIC 26: FLUX DE CALOR (DH/DT) ISOTERMES 40 °C MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADES 5, 10, 20 I 40 MINUTS 60	
GRÀFIC 27: FLUX DE CALOR (DH/DT) EN RÈGIM DINÀMIC MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADES 5, 10, 20 I 40 MINUTS A 40 °C	61
GRÀFIC 28: FLUX DE CALOR (DH/DT) EN RÈGIM DINÀMIC MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADES DURANT 2 MINUTS A 40 °C	62
GRÀFIC 29: CORBES GRAU DE CONVERSIÓ MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADES DURANT 2 MINUTS A 40 °C	62
GRÀFIC 30: FLUX DE CALOR (DH/DT) EN RÈGIM DINÀMIC MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADES DURANT 20 MINUTS A 40 °C	63
GRÀFIC 31: CORBES GRAU DE CONVERSIÓ MOSTRES FORMULACIÓ 50-50 IRRADIADES DURANT 20 MINUTS A 40 °C	63
GRÀFIC 32: CONVERSIÓ EXTRAPOLADA ANÀLISI ISOCONVERSIONAL I EXPERIMENTAL ISOTERMA 90 °C MOSTRES IRRADIADES 2 MIN	66
GRÀFIC 33: CONVERSIÓ EXTRAPOLADA ANÀLISI ISOCONVERSIONAL I EXPERIMENTAL ISOTERMA 100 °C MOSTRES IRRADIADES 20 MIN	66
GRÀFIC 34: FLUX DE CALOR (DH/DT) EN FRONT A LA TEMPERATURA PER DETERMINAR TEMPERATURA DE TRANSICIÓ VÍTRIA MITJANÇANT CALORIMETRIA	67
GRÀFIC 35: COMPARACIÓ TEMPERATURA TRANSICIÓ VÍTRIA POLÍMER FINAL I MATERIAL INTERMEDI DE CURAT	68
GRÀFIC 36: CORBES FACTOR DE PÈRDUES EN FRONT A LA TEMPERATURA	69
GRÀFIC 37: CORBES MÒDUL PÈRDUES EN FRONT A LA TEMPERATURA	70
GRÀFIC 38: CORBES MÒDUL D'EMMAGATZEMATGE EN FRONT A LA TEMPERATURA	71
GRÀFIC 39: PÈRDUA DE PES ENFRONT A LA TEMPERATURA	72
GRÀFIC 40: VELOCITAT DE PÈRDUA DE PES EN FRONT A LA TEMPERATURA	73

